

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Nuevos ésteres de los ácidos fumárico, itacónico y maléico y
su copolimerización con metacrilato de metilo**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

V. Miguel Arroyo Ramos

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326699141

T1
547
ARR

NUEVOS ESTERES DE LOS ACIDOS FUMARICO, ITACONICO Y
MALEICO Y SU COPOLIMERIZACION CON METACRILATO DE METILO

M E M O R I A

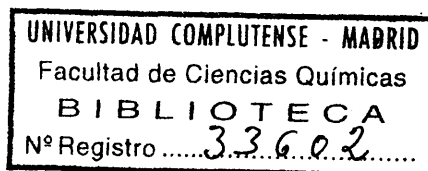
que presenta

V. MIGUEL ARROYO RAMOS

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

b25098408
i37547608



INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO. PATRONATO "JUAN DE LA CIERVA".

Este trabajo ha sido realizado en la Sección de Química Macromolecular del Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato "Juan de la Cierva", - bajo la dirección del Prof. Dr. D. José Fontán Yanes y Dr. D. Santiago González-Babé Ozores, a quienes expreso toda mi gratitud por su constante ayuda y colaboración.

Deseo expresar mi agradecimiento al Laboratorio de Análisis Térmicos por su labor que ha hecho realidad esta Memoria y a todos aquellos que de un modo u otro han colaborado en el desarrollo de este trabajo.

Madrid, Julio de 1973

1. INTRODUCCION

Desde que el ácido itacónico se consiguió obtener a escala industrial a través de métodos fermentativos (1), el ácido maléico por oxidación de benceno en fase de vapor (2) y el fumarico, por isomerización térmica de este último (3), estos ácidos dicarboxílicos insaturados han tenido un gran interés en la Química de Polímeros.

Como ácidos dicarboxílicos insaturados ofrecen una serie de posibilidades tanto desde el punto de vista de su polimerización como policondensación que ningún otro tipo de monómero es capaz de aportar. Mediante la polimerización de estos ácidos y sus derivados se han obtenido un gran grupo de sustancias poliméricas, tales como poliácidos con dos grupos carboxílicos como sustituyentes laterales por unidad estructural, polímeros con grupos ésteres como sustituyentes laterales y copolímeros conteniendo uno o ambos tipos de los grupos citados. A través de la policondensación ha sido posible la obtención de polímeros con dobles enlaces reactivos a lo largo de la cadena que los posibilita para posteriores reacciones de entrecruzamiento. Por lo tanto, por sus especiales características la introducción de estos ácidos o sus derivados en las cadenas poliméricas, pueden aportar un gran número de variaciones y modificaciones de las propiedades de interés tecnológico tanto en polímeros de adición como en policondensados. Sin embargo, a pesar del gran número de estudios realizados -

sobre estos compuestos que han dado lugar a un numeroso grupo de polímeros de estructuras diferentes recogidas en patentes y publicaciones (4) existen todavía muchas posibilidades que están siendo desarrolladas en los Centros y Laboratorios de Investigación.

De entre los derivados de este grupo de ácidos que presentan un mayor interés tanto desde el punto de vista científico como tecnológico, se encuentran los esteres que, como tales, han sido utilizados como plastificantes (5) y su copolimerización con compuestos vinílicos y acrílicos han dado lugar a la obtención de interesantes modificaciones y la consecución de nuevas propiedades en polímeros de estructura conocida.

En este último aspecto es en el que se centra la tendencia actual de la química macromolecular, que dedica todos sus esfuerzos a transformar y mejorar las propiedades de los polímeros existentes, modificando sus estructuras por introducción en la cadena polimérica de las funciones químicas más idóneas para lograr la propiedad y mejora deseada.

De todos son conocidos los grandes problemas, tanto químicos como tecnológicos, que origina la consecución de una buena plastificación de los materiales poliméricos, tales como emigración del plastificante por efecto de la temperatura, descomposición e interacciones con los polímeros, compatibilidad, problemas en la transformación, etc.

Entre el gran número de modificaciones posibles sobre las estructuras poliméricas, nos interesa particularmente aquella que está en relación con lo expuesto anteriormente y que se centra sobre los problemas de la plastificación, y más concretamente al caso específico de la plastificación interna. Este fenómeno consiste en poder llegar a obtener las mismas características de un polímero plastificado pero a través de la misma estructura del polímero.

Entre los diferentes tipos de plastificación interna, uno de ellos consiste en la incorporación en la estructura del polímero de un monómero cuyo homopolímero tiene buenas propiedades a bajas temperaturas y que se copolimeriza con otros comonomeros, obteniéndose de esta forma una estructura menos ordenada en el polímero final que dificulta la concatenación de las cadenas entre sí consiguiéndose el efecto de plastificación deseado. Los polímeros así obtenidos poseen bajas temperaturas de transición observándose también valores bajos de los módulos mecánicos.

Otro tipo de plastificación interna opera a través de las cadenas laterales que pueden introducirse, bien como sustituyentes en comonomeros o bien a través de injerto en el copolímero final y que producen el efecto antes citado. Los grupos sustituyentes laterales de gran tamaño disminuyen las fuerzas cohesivas entre las cadenas poliméricas obteniéndose estructuras menos ordenadas que impiden una posible ordenación macromolecular (6).

Este segundo aspecto de la plastificación es en el que se centra nuestra atención por la posibilidad que existe de obtener a partir de los ácidos comentados anteriormente a través de sencillas reacciones de esterificación con alcoholes de diferentes tamaños, comonómeros capaces de reaccionar con determinados compuestos vinílicos y acrílicos y con ello conseguir copolímeros con estos sustituyentes laterales voluminosos.

De los estudios bibliográficos es conocida la facilidad - de copolimerización de los esteres bajos de estos ácidos con monómeros vinílicos y acrílicos (7). Es lógico pensar que aunque existan pequeñas diferencias debidas principalmente a la influencia de los sustituyentes voluminosos sobre la reactividad de estos monómeros y velocidad de polimerización, será posible la obtención de copolímeros por reacción de estos monómeros con otros comonómeros de los tipos anteriormente citados. En el presente trabajo pretendemos estudiar la síntesis, homopolimerización y copolimerización de estos monómeros y comparar los datos de sus estudios cinéticos con los de otros esteres conocidos de los mismos ácidos y relacionar los valores obtenidos con las diferentes estructuras monoméricas.

Por otra parte sobre los copolímeros obtenidos se pretende relacionar el tamaño y proporción de los sustituyentes laterales con las propiedades térmicas con el fin de evaluar el efecto de la plastificación interna.

Otro de los campos que actualmente presenta un gran interés dentro de la química macromolecular es la obtención de los

llamados "polímeros reactivos" que poseen centros o puntos activos a lo largo de la cadena que los posibilitan a posteriores transformaciones por reacción con determinados compuestos obteniéndose un cambio en las propiedades finales del producto. Entre las diferentes posibilidades de obtención de estos polímeros está la copolimerización con monómeros que posean - estos grupos reactivos como sustituyentes laterales (8).

Inicialmente estos ácidos ya han sido empleados como tales para la obtención de copolímeros poseyendo grupos carboxilos libres y siendo aplicados como polielectrolitos para la preparación de polímeros solubles en agua lo cual ha sido estudiado con interés por su importancia en el mundo de los recubrimientos y dentro de él en lo que se refiere a la aplicación de estos por "electrodeposición" (9).

Por esterificación directa de estos ácidos con diferentes glicoles será posible la obtención de monómeros conteniendo - grupos hidroxilos libres como sustituyentes laterales que por copolimerización con monómeros vinílicos darán lugar a productos en los cuales a lo largo de la cadena alternan o bien se intercalan unidades estructurales poseyendo estos puntos reactivos. Por reacciones posteriores con compuestos capaces de - reaccionar con hidrogenos activos, tales como cloruros de ácido, diisocianatos, etc.. será posible obtener productos entre-cruzados con posibilidad de aplicación en el campo de los adhesivos y recubrimientos.

En esta última parte de nuestro trabajo pretendemos estudiar la síntesis, homo y copolimerización de estos monómeros y sus posibles transformaciones posteriores, a través de reacciones con diferentes reactivos sobre los puntos activos creados.

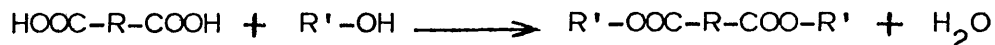
CAPITULO I

2. SINTESIS DE ESTERES ALQUIDICOS DE LOS ACIDOS FUMARICO , MALEICO E ITACONICO. SU HOMOPOLIMERIZACION.

2.1. PARTE TEORICA

Los esteres de los ácidos dicarboxílicos insaturados son los derivados mas interesantes desde el punto de vista de la química de sus polímeros.

En general, los métodos de obtención de estos diesteres - son métodos sencillos que implican la reacción de estos ácidos con un alcohol.



Actualmente muchos de estos esteres se encuentran comercialmente y en muchos aspectos se pueden comparar a los del ácido metacrílico.

Refiriendonos concretamente al ácido itacónico, la esterificación según el método de Fischer es un procedimiento satisfactorio para la obtención de simples dialquil esteres, obteniéndose por este método a escala industrial dimetil y n-dibutil itaconato. Sin embargo, los intentos de transesterificación a partir de un diester de un alcohol con otro alcohol superior en medio básico, puede producir isomerización a dialquil mesaconatos o citraconatos y adición del alcohol a través del do-

ble enlace (10).

La esterificación catalizada por ácidos con cantidades limitadas de alcohol produce mezclas de ácido, diester y monoester de las cuales se pueden aislar cantidades apreciables de monoester (11).

A partir del anhídrido resultan productos de reacción menos complejos de los cuales se pueden obtener productos de alta pureza por recristalización.

El monoester preparado por esterificación directa del ácido puede separarse del diester por extracción con solución acuosa de carbonato sódico y reacidificación ya que la destilación de los monoesteres frecuentemente produce una reversión a anhídrido y alcohol. Por otra parte, otro método de obtención utilizado ha sido a partir de los cloruros de ácido y los alcoholes para dar lugar a los diesteres respectivos con desprendimiento de ácido clorhídrico (12).

De esta manera se han preparado una gran variedad de esterres del ácido itacónico cuyas propiedades más interesantes se representan en la Tabla I.

Como se puede observar, se trata de compuestos de elevado punto de ebullición que son líquidos a temperatura ambiente - excepto el dimetil ester que funde a 37°C.

T A B L A I

Diesteres del ácido Itacónico y sus propiedades

<u>Diester</u>	<u>P. de eb.</u> <u>(°C/mm.Hg.)</u>	<u>Densidad</u> <u>(gr/cm³)</u>	<u>N^D₂₀</u>
Dimetil itaconato	208/760	1,27/24°C	1,441
Dietil itaconato	155/59	1,038/25°C	1,437/25°C
Di n-propil itaconato	96/2	0,990/50°C	1,4379/30°C
Di n-butil itaconato	145/10	0,983/22°C	1,442/25°C
Di n-hexil itaconato	134/3		1,450
Di n-octil itaconato	210/5	0,935/20°C	1,4519/25°C
Di 2-etil-hexil itaconato	190/2	0,922/50°C	1,452

De los ácidos maléico y fumárico existen también una serie de referencias bibliográficas sobre sus métodos de obtención y caracterización, siendo los métodos más clásicos la esterificación directa en presencia de catalizadores ácidos y transesterificación a partir de esteres bajos con alcoholes superiores (13).

Las propiedades más importantes se representan en la tabla II en la que se puede observar también que se trata de compuestos de alto punto de ebullición y líquidos a la temperatura ambiente.

T A B L A II

Diesteres de los ácidos maléico y fumárico y sus propiedades

<u>Diester</u>	<u>P. de eb. (°C/mm.Hg.)</u>	<u>Densidad (gr./cm³)</u>	<u>N^D₂₀</u>
Dimetil maleato	202/760	1,1502/20°C	1,4423
Dietil maleato	219/760	1,0662/20°C	1,4401
Di n-propil maleato	126/12	1,0245/20°C	1,4433
Di n-butil maleato	280/760	0,9938/20°C	1,4454
Di isohexil maleato	164/5	0,9590/25°C	1,4490/25°C
Di isooctil maleato	200/5	0,944 /20°C	1,4570/25°C
Di 2-etilhexil maleato	209/10	0,9436/20°C	1,4540/25°C
Dimetil fumarato	192 (subl.)		
Dietil fumarato	214/760	1,0521/20°C	1,4408
Di n-propil fumarato	110/5	1,0129/20°C	1,4439
Di n-butil fumarato	138/8	0,9869/20°C	1,4469
Di isohexil fumarato	170/5	0,9540/25°C	1,4511/25°C
Di isooctil fumarato	219/5	0,9456/25°C	1,4563/25°C
Di 2-etilhexil fumarato	216/5	0,942 /20°C	1,4560/25°C

En determinadas condiciones durante la obtención de estos diesteres se ha comprobado que existe isomerización de los derivados de ácido maleico a ácido fumárico (14). En cuanto a la

homopolimerización de los esteres de estos ácidos, la de los esteres del ácido itacónico ha sido muy poco descrita aún en la bibliografía de patentes hasta hace pocos años.

Existen muchos trabajos sobre esteres del ácido itacónico pero todos ellos de fecha muy reciente. Aunque la polimerización del itaconato de dietilo fué estudiada en 1873 (15) sin embargo la bibliografía revela esporádicos estudios de polímeros de itacónico hasta el período 1.947/56. La copolimerización del ácido itacónico con estireno fué estudiada por Fordyce y Ham en 1947 (16), pero hasta la aparición de los trabajos de Marvel y Shephard en 1959 describiendo la homopolimerización del ácido itacónico y su preparación (17) se pensaba que este ácido no homopolimerizaba. Este nuevo descubrimiento así como el precio y disponibilidad tanto del ácido como de los esteres metílico y n-butílico principalmente estimuló la investigación aplicada y fundamental con los itaconatos. A partir de entonces se intensificó el estudio de la polimerización de los itaconatos siendo numerosas las referencias que se encuentran en la bibliografía del comportamiento químico de los itaconatos en la polimerización (18 a 24).

Para la polimerización de estos esteres generalmente se utilizan iniciadores tipo radical como peróxidos orgánicos o azocompuestos así como sistemas re-dox, persulfatos y radiación U.V., pudiendo realizarse en bloque, solución, suspensión o emulsión. La polimerización térmica de estos esteres extremadamente puros no ha sido posible.

Por lo general la velocidad de polimerización de los esteres del ácido itacónico es relativamente pequeña en comparación con la mayoría de los monómeros usuales, obteniéndose pesos moleculares no demasiado elevados, por lo que los homopolímeros no ofrecen demasiada importancia tecnológica.

Nagai y Yoshida (25) han comparado las velocidades de polimerización de diferentes esteres del ácido itacónico en bloque con $\alpha - \alpha'$ -azoisobutironitrilo como catalizador a 50°C. mediante medidas dilatométricas bajo corriente de nitrógeno.

Las velocidades de reacción aumentan dentro de la serie - según el siguiente orden:

dimetil < dietil < di n-propil < di n-butil < di 2-etilhexilester

Los polímeros de dialquilester del ácido itacónico son solubles en disolventes aromáticos tales como esteres y acetonas siendo en metanol por el contrario insolubles a excepción del di-2 etilhexilester.

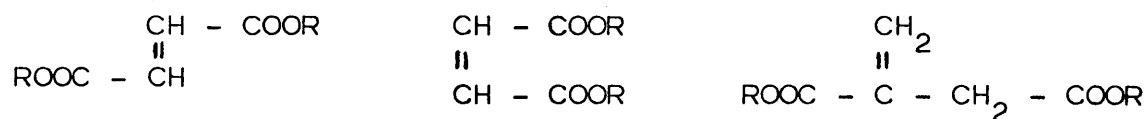
Las polimerizaciones realizadas en disolución dan lugar a productos de pesos moleculares más bajos que los obtenidos en bloque y la polimerización en suspensión carece de interés - práctico ya que los pesos moleculares son parecidos a los obtenidos en bloque y sin embargo los polímeros precipitan en - forma siruposa, por lo que su manejo se hace muy difícil. Por el contrario ofrece un gran interés la polimerización en emulsión por obtenerse polímeros con mayor peso molecular (26).

Las propiedades de los homopolímeros de los esteres del ácido itacónico dependen estrechamente de la longitud del grupo alquilo, así los esteres con grupos alquilo bajos dan lugar después de su polimerización a productos duros, quebradizos, sin buenas propiedades mecánicas. A medida que crece la longitud del resto alquílico, los polímeros se vuelven blandos y pegajosos. (26 - 27).

Por otra parte, los diesteres simples derivados del maleico y fumarico polimerizan tan fácilmente como los del ácido itacónico. Sin embargo, dan resinas termoplásticas blandas y pegajosas con catalizadores generadores de radicales libres como el peróxido de benzoilo., etc. El dietil fumarato por ejemplo, polimeriza dando un 89% de polietilsuccinato cuando se calienta en presencia de un 2% de Bz_2O_2 . durante 7 horas (28). Se han preparado polímeros de más alto punto de reblandecimiento y mayor peso molecular por polimerización de dispersiones acuosas o emulsiones de los esteres mejor que por polimerización en bloque o solución (29).

La homopolimerización del anhídrido maléico y sus derivados es difícil, sin embargo la copolimerización se efectúa fácilmente.

De lo expuesto hasta ahora se deduce la posibilidad de sintetizar sin dificultad por un proceso de esterificación sencillo, esteres a partir de estos ácidos dicarboxílicos por condensación con alcoholes superiores, obteniéndose compuestos cuya estructura general se puede representar así:



donde el valor de R dependerá del alcohol utilizado, que será la base de posteriores estudios de copolimerización.

Sin embargo, en el presente Capítulo nos dedicaremos única mente a la obtención a partir de estos ácidos dicarboxílicos - con alcoholes tales como monometoxiglicol, monoetoxiglicol, - monoetoxidietilenglicol, de monómeros con distintos tamaños de sustituyentes sobre los que en primer lugar estudiaremos sus - condiciones de síntesis, caracterización y propiedades y pos - teriormente pasaremos al estudio de sus posibilidades de homo - polimerización y propiedades de los homopolímeros obtenidos.

2.2. PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1. Materiales:

. Alcoholes:

Alcohol Metílico: producto comercial de la firma - SCHUCHARDT de p. de eb. 64-5°C.

Metoxietilenglicol, etoxietilenglicol y etoxidietilenglicol: productos comerciales suministrados por la - firma SCHUCHARDT de gran pureza, cuyos puntos de ebullición son 124-5/760 mm., 134-5/748 mm. y 201/760 mm. respectivamente.

Acidos:

Acido Itacónico, ácido fumárico y anhidrido maleico: productos comerciales de alta pureza, comprobada por análisis elemental. Todos ellos son sólidos blancos cuyos puntos de fusión son 165°C., 286°C. y 202°C. (subl.) respectivamente. Se recrystalizaron previamente a su utilización.

Esteres:

Itaconato de Metilo: producto de la firma "FLUKA" de punto de ebullición 208°C. p.f. 28°C. en estado purísimo.

Catalizadores:

Acido p-toluensulfónico: producto comercial de la -

firma SCHUCHARDT de punto de fusión 146-7/0,1 mm. Hg.

Oxido de calcio: producto comercial de la firma SCHE-
RING-KAHLBAUM A.G. BERLIN.

2.2.2. Síntesis de Monómeros:

Maleato de Metoxietilenglicol:

En un matraz de 1 litro con boca esmerilada se introducen -
98 gramos (1 mol) de anhídrido maléico, 304 grs. (4 moles) de
metoxietilenglicol y 2,32 grs. (1% sobre el total de ester a -
obtener) de ácido p-toluensulfónico como catalizador. Se acopla
al matraz un refrigerante de bolas y se calienta la mezcla has-
ta total disolución del anhídrido maleico. Una vez conseguido -
esto, se añaden al matraz en frío 60 cc. de Benceno para extraer
el agua formada durante la reacción en fase azeotrópica empleando
a tal fin un Dean-Stark. Se mantiene la mezcla a reflujo hasta
eliminar la cantidad teórica de agua.

A continuación, se extrae el benceno y se acopla entonces
al matraz un refrigerante recta para destilación a vacío. Se recu
pera el exceso de metoxiglicol y en último lugar se destila -
el ester.

La temperatura de ebullición del maleato de metoxietilengli
col es 137°C. a una presión de 0,7 mm. de mercurio, ó 127°C./
0,4 mm. Hg. El rendimiento obtenido es del 83% del teórico.

Análisis (C ₁₀ H ₁₆ O ₆)	Calculado: %C= 51,72; %H= 6,89; %O= 41,39
	Hallado: %C= 51,43; %H= 6,97; %O= 41,60

Maleato de Etoxietilenglicol

El procedimiento seguido para la preparación de este compuesto es semejante al anterior, utilizandose las mismas proporciones molares de anhídrido y alcohol.

La temperatura de ebullición del ester es de 142°C. a 0,7 mm. de Hg. ó 134°C. a 0,3 mm. de mercurio. El rendimiento obtenido es del 90% del teórico.

Análisis ($C_{12}H_{20}O_6$)
 Calculado: %C= 55,38; %H= 7,69; %O= 36,92
 Hallado: %C= 55,44; %H= 7,88; %O= 36,67

Fumarato de Metoxietilenglicol

Se utiliza el mismo método que en la preparación del maleato.

La temperatura de destilación del ester es de 141°C, a una presión de 0,5 mm. de mercurio. Rendimiento obtenido: el 90% - del teórico.

Análisis ($C_{10}H_{16}O_6$)
 Calculado: %C= 51,72; %H= 6,89; %O= 41,39
 Hallado: %C= 51,44; %H= 6,83; %O= 41,73

Fumarato de etoxietilenglicol

El mismo procedimiento anterior, manteniendo la proporción molar de ácido/alcohol igual a 1/4.

El ester destila a una presión de 0,9 mm. de mercurio a 147°C. El rendimiento obtenido es del 85% del teórico.

Análisis ($C_{12}H_{20}O_6$)	Calculado: %C= 55,38; %H=7,69; %O= 36,93
	Hallado: %C= 55,08; %H=7,80; %O= 37,12

Itaconato de metoxietilenglicol

Se utilizan los mismos porcentajes molares de ácido/alcohol que en la preparación de los anteriores esteres y el procedimiento operatorio es idéntico, pero debido a la reactividad del ácido itacónico, el proceso se realiza bajo atmósfera de nitrógeno y en presencia de hidroquinona como inhibidor de polimerización.

El ester destiló a 148°C. a una presión de 0,3 mm. de Hg. El rendimiento obtenido es el 74% del teórico.

Análisis ($C_{11}H_{18}O_6$)	Calculado: %C= 53,65; %H= 7,69; %O= 38,66
	Hallado: %C= 53,88; %H= 7,08; %O= 39,04

Itaconato de Etoxietilenglicol

Se sigue el mismo procedimiento anterior.

El ester destila a 146°C. a 0,4 mm. de mercurio. El rendimiento obtenido fué del 70% del teórico.

Análisis ($C_{13}H_{22}O_6$)	Calculado: %C= 56,93; %H= 8,02; %O= 35,05
	Hallado: %C= 56,88; %H= 8,09; %O= 35,03

Maleato de Etoxidietylenglicol

El procedimiento seguido para la preparación de este es - ter es el mismo utilizado para los esteres anteriores aunque aqui la proporción de anhídrido/alcohol es 1/3,33.

El ester destila a 194°C. bajo una presión de 0,75 mm. de Hg. El rendimiento obtenido fué del 70% del teórico.

Análisis ($C_{16}H_{28}O_8$)	Calculado: %C= 55,17; %H= 8,04; %O= 36,79
	Hallado: %C= 55,03; %H= 8,13; %O= 36,84

Fumarato de Etoxidietylenglicol

Se preparó por el mismo procedimiento anterior pero el ren dimiento obtenido fué bastante bajo, aunque pudo aislarse el - ester que destilaba a una temperatura de 200°C. a una presión de 0,7 mm. de mercurio.

Análisis ($C_{16}H_{28}O_8$)	Calculado: %C= 55,17; %H= 8,04; %O= 36,79
	Hallado: %C=55,07 ; %H= 8,12; %O= 36,81

Itaconato de etoxidietylenglicol

Se preparó por el mismo método anterior, pero al destilar el ester se polimerizó en el matraz.

Maleato de Etilo

1º Método: Según procedimiento descrito (30), el ester - etílico del maléico se preparó como sigue:

1. Equivalente de ácido y 1,25 ó 1,33 equivalentes de alcohol se calientan a reflujo con una cantidad catalítica de SO_4H_2 conc. hasta que se disuelve todo el ácido ó alrededor de 15 minutos. La fase azeotrópica se añade bajo continuo reflujo (tolueno). El volumen de tolueno debe ser igual al del ester formado en la reacción. Gradualmente se va añadiendo SO_4H_2 conc. Después de completar la mezcla se separa la capa de tolueno sobrenadante en un embudo de bromo y la fase más densa se calienta otra vez con tolueno a reflujo (alrededor de 5 minutos). La cantidad de tolueno fué aproximadamente el 25% del utilizado en la primera extracción. De nuevo se separa el tolueno y se repite la extracción con una cantidad menor de éste. El extracto de tolueno combinado se lava con un poco de agua, se agita con un poco de SO_4Na_2 anhidrido y se fracciona a presión reducida. La capa más densa del matraz se neutraliza con carbonato sódico, se filtra y se destila a presión reducida, obteniéndose el ester.

Se comprobó la pureza del ester por medio del análisis elemental cuantitativo y el espectro infrarrojo.

El rendimiento obtenido, no muy alto, y la complejidad del método anteriormente descrito nos llevó a la utilización del siguiente proceso, más sencillo que el anterior.

2º Método : En un matraz de 1 litro se introducen 98 grs. (1 mol) de anhidrido maléico y 184 grs. (4 moles) de alcohol etílico absoluto. Se añaden 1,72 grs. (1% sobre la cantidad -

de ester total a formar) de ácido p-toluensulfónico como catalizador de esterificación. A continuación se calienta la mezcla a reflujo durante 12 horas. Una vez pasado este tiempo se destila el exceso de alcohol y por último lugar y a vacío destila el ester.

La temperatura de ebullición es de 80°C. a 3 mm. de mercurio. El rendimiento obtenido fué del 90% del teórico.

Se comprobò la pureza del ester por su análisis elemental cuantitativo y su espectro infrarrojo.

Fumarato de Etilo

Preparado por el mismo método anterior. Se obtuvo un rendimiento del 90% del teórico.

Análisis ($C_8H_{12}O_4$)	Calculado: %C= 55,81; %H= 6,97; %O= 37,22
	Hallado: %C= 56,14; %H= 7,20; %O= 36,66

Itaconato de Metilo

El método utilizado fué el mismo que el 2º empleado para la preparación del maleato de etilo. El alcohol en este caso era metanol absoluto. La proporción de ácido/alcohol era de 1/4.

Se obtuvo un rendimiento del 89% del teórico y se purificó el ester por destilación fraccionada a vacío. En este caso era conveniente trabajar en presencia de hidroquinona para eliminar cualquier posibilidad de polimerización.

Análisis ($C_7H_{10}O_4$)
 Calculado: %C= 53,16; %H=6,32; %O= 40,52
 Hallado: %C= 53,29; %H=6,50; %O= 40,21

2.2.3. Síntesis de Homopolímeros

Las homopolimerizaciones se han realizado en solución de benceno a 60°C \pm 0,1 utilizando azoisobutironitrilo como iniciador, y también en bloque en las mismas condiciones.

Productos Utilizados:

Se han utilizado los monómeros obtenidos en estado purísimo por los procedimientos descritos anteriormente y caracterizados por los métodos señalados.

- Benceno de la firma "MERCK" completamente puro.
- Azoisobutironitrilo (AIBN) de la firma "MERCK" cuyo punto de fusión es de 102-105°C.
- Nitrógeno purificado.

Purificación del benceno y secado:

En un matraz de 2 litros se introduce un litro de benceno al que se le añaden gran cantidad de trozos pequeños de sodio metálico y un cristalito de benzofenona que actúa como indicador de ausencia de humedad dando una coloración violeta intensa cuando no hay trazas de ésta presentes. Se calienta hasta ebullición y se mantiene a reflujo el benceno, normalmente durante unas 12 - 24 horas, hasta aparición de coloración inten

sa. En ese momento se cambia el refrigerante por una columna de fraccionamiento y un refrigerante recto y se destila el benceno separando las primeras fracciones y recogiendo solo lo que destila a temperatura constante de unos 80°C. El desti-lado se recoge sobre sodio hilado y se guarda bien cerrado.

Purificación del Azoisobutironi-
trilo.

La purificación del azoisobutironitrilo se realiza por recristalización en metanol. Para su solubilización en este disolvente se agita con un agitador magnético y se calienta suavemente, procurando que la temperatura no sobrepase los 30/40°C. Después se filtra y del filtrado se obtienen, al enfriar, agujas incoloras de punto de fusión 105-106°C. El azoisobutironitrilo debe conservarse en frascos de color topacio, en la nevera.

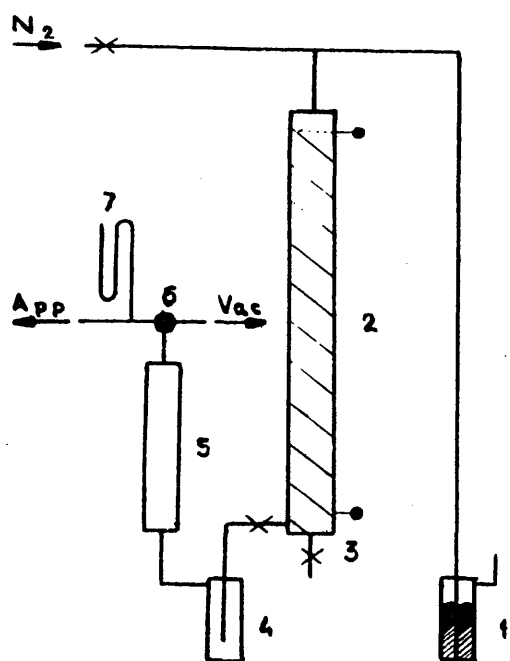


Fig. 1. Sistema de Purificación de nitrógeno.

Purificación del nitrógeno comercial

Para las reacciones de polimerización por vfa radical es esencial la ausencia total del oxigeno atmosférico y de la hu

medad del ambiente. Por ello, se debe trabajar siempre en atmósfera inerte y, en general, se realiza la polimerización en atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, el nitrógeno comercial no reúne las condiciones necesarias para su empleo directo como formador de atmósferas inertes en la polimerización por vía radical. Para su purificación se hace pasar el nitrógeno procedente de la bala, en primer lugar por un catalizador de contacto (31) (BTS-Kontakt fabricado por la Fa. Badische Anilin & Soda Fabrik, Ludwigshafen am Rhein, Alemania) para librarle del oxígeno que contiene y, después por un agente desecante (silicagel, pentóxido de fósforo) según el esquema (32) indicado en la figura 1.

Recipiente de Polimerización

Para la realización de polimerizaciones se han utilizado tubos de reacción de paredes gruesas (20 - 25 cm. de longitud; 2-2,5 cm. de diámetro), previstos de bocas esmeriladas; al cierre esmerilado va soldada una llave esmerilada de vacío por la que se realiza la evacuación y llenado con nitrógeno de los tubos de polimerización.

Procedimiento:

En un matraz aforado de 100 cc., se introducen las cantidades correspondientes de cada monómero y 0,0656 grs. (0,5 moles%) de Azoisobutironitrilo. Después se añade benceno hasta enrase, se agita para que se disuelvan completamente todos

los productos y a continuación se introduce la disolución - en un tubo de polimerización, cerrando éste.

La evacuación y llenado con nitrógeno del tubo de polimerización se puede realizar fácilmente utilizando el dispositivo representado esquemáticamente en la fig. 1.

Se enfría el tubo de polimerización, introduciéndolo en una mezcla frigorífica metanol-nieve carbónica, a -76°C . Después se evacua el aire del tubo de polimerización; una vez - alcanzado el máximo vacío se cierra la llave del tubo de polimerización y se extrae éste del baño frigorífico. Cuando el tubo de polimerización se encuentra de nuevo a la temperatura ambiente, se llena con nitrógeno. Una vez llenado con nitrógeno se vuelve a congelar el tubo de polimerización por introducción en la mezcla frigorífica metanol-nieve carbónica, se evacua, se descongela, se llena de nitrógeno, etc. repitiendo la misma operación tres veces como mínimo.

Después que el tubo de polimerización ha sido llenado - por última vez con nitrógeno se introduce en un baño termosta tizado a $60 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ y se mantiene a esta temperatura durante el tiempo previsto. Transcurrido este tiempo, se interrumpe - bruscamente la polimerización, introduciendo el tubo de reac- ción en una mezcla de hielo-agua y después se abre. El políme ro se precipita en un litro del precipitante adecuado, vertien do el contenido del tubo de polimerización bajo continúa agi- tación, se filtra con una placa filtrante G-4 y después se se ca a vacío a $20-30^{\circ}\text{C}$. hasta peso constante.

La polimerización en bloque se realizó, siguiendo el mismo sistema que el descrito para la polimerización en solución utilizandose las mismas cantidades molares tanto de monómeros como catalizador, que en todos los casos fué AIBN.

Por estos procedimientos se ha intentado la preparación de los homopolímeros correspondientes a los siguientes monómeros: maleato de metoxietilenglicol, maleato de etoxietilenglicol, fumarato de metoxietilenglicol, fumarato de etoxietilenglicol, itaconato de metoxietilenglicol, itaconato de etoxietilenglicol, maleato de etilo, fumarato de etilo e itaconato de metilo.

Caracterización de los Homopolímeros

-SOLUBILIDADES-

Se determinan de la siguiente manera: En pequeños tubos de ensayo se introducen de 30 a 50 mgrs. de polímero finamente dividido con un ml. de disolvente y se le deja en reposo durante varias horas. De vez en cuando se agita y se observa si hay disolución. Si después de varias horas no hay disolución, se calienta lentamente hasta el punto de ebullición del disolvente.

-VISCOSIMETRIAS-

Las mediciones se hacen en un viscosímetro, tipo Ubbeloh

de, de nivel suspendido, modificado por disoluciones sucesivas sin necesidad de sacar la solución inicial.

Las viscosidades de estos homopolímeros, obtenidos en solución de benceno a 60°C y con 0,02% moles de Azoisobutironitrilo como catalizador, se determinaron en benceno a 25°C.

-ANALISIS ESPECTROGRAFICO-

Generalmente las muestras se han preparado en comprimidos de BrK (1 mgr. de producto en 150 de BrK), y ocasionalmente también en nujol.

Se han verificado los ensayos en espectrofotómetros Perkin Elmer, modelos 257 y 137 E.

-RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR-

Generalmente las muestras se disolvían en cloroformo deuterado y se realizaban los espectros en un aparato Perkin Elmer, modelo R-12.

-ANALISIS ELEMENTAL CUANTITATIVO-

Se han realizado estos análisis en un aparato Perkin Elmer, modelo 240.

-PESOS MOLECULARES-

Han sido realizados por el método osmótico, utilizando -

un aparato Mecrolab, modelo 501. Como disolvente se utilizó benceno.

-PROPIEDADES TERMICAS-

Los análisis termogravimétricos se llevan a cabo en una termobalanza Du Pont 950 en atmósfera de nitrógeno y programa térmico que varía entre 5-15°C/min.

El análisis térmico diferencial de los polímeros se hizo en un calorímetro diferencial Du Pont 900. Los valores obtenidos han sido calculados por integración gráfica de las curvas obtenidas, tomando como patrón el calor de fusión del indio.

La temperatura de transición vítrea se ha obtenido en cada caso a partir del termograma correspondiente por extrapolación de la línea base y de la línea que resulta por la aparición de la transición.

Los puntos de fusión se determinan en un aparato Totoli para puntos de fusión y puntos de ebullición, una variante perfeccionada del Thielle, con agitación mecánica, iluminación y control manual de la temperatura que se puede regular entre $\pm 1^\circ\text{C}$.

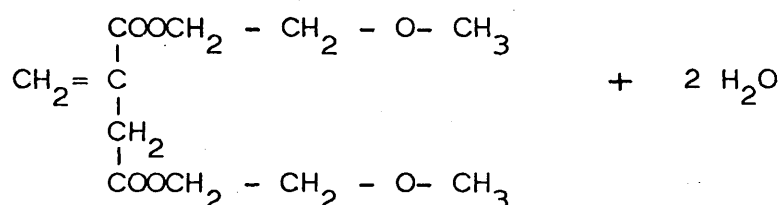
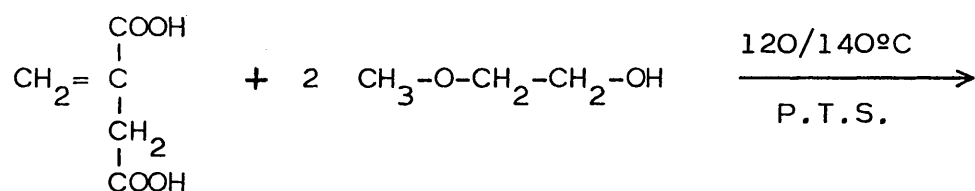
2.3. RESULTADOS Y DISCUSION

Para la síntesis de los diesteres de los ácidos itacónico, maléico y fumárico, los métodos más generales encontrados en la bibliografía se refieren a procesos, bien catalizados con ácido sulfúrico concentrado (39) o bien son procesos discontínuos (40) con lo cual la operación se complica al lle - varla a la práctica. Incluso hay otros sistemas que utilizan resinas de tipo iónico (41) como catalizadores.

Nosotros en este trabajo hemos simplificado el proceso - general de síntesis de estos esterres trabajando con una pro - porción de ácido/alcohol aproximadamente igual a $\frac{1}{4}$, utilizando como catalizador en todos los casos el ácido p-toluensul - fónico. El agua que libera durante el proceso fuè extraída - del sistema en fase azeotrópica con benceno.

Este proceso de tipo contínuo lo hemos mantenido normal - mente durante 12 horas al final de las cuales, después de eli - minar el benceno y el exceso de alcohol ha resultado en altos rendimientos de ester.

El esquema de reacción, similar en todos estos compuestos, será para el caso del Itaconato de Metoxietilenglicol como - sigue :

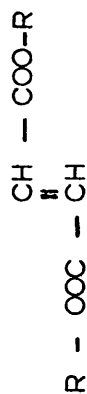


Los productos así sintetizados fueron purificados por - destilación fraccionada y las constantes físicas y análisis cuantitativos para los distintos esteres de estos ácidos se representan en las tablas III, IV y V.

Como se puede observar en las Tablas III, IV y V, los - puntos de ebullición son muy elevados y a temperatura ambiente, estos esteres son líquidos incoloros, ligeramente visco- sos y semejantes a sus homólogos, como ya habíamos apuntado en la parte teórica.

Como era de esperar los puntos de ebullición van aumentando a medida que crece el tamaño del sustituyente alcohólico como consecuencia de su mayor volumen y peso molecular.

T A B L A III

DIALQUIL ÉSTERES DEL ACIDO FUMARICO

Diesteres	R	P. Eb. (°C/mm. Hg.)	Análisis Cuantitativo				Rdtos. %	N ^D
			Teórico %C	Hallado %C	%H	Hallado %H		
FE	- CH ₂ - CH ₃	218,5 / 760	55,81	56,14	6,97	7,20	90	1,4385/25°C
FMG	-(CH ₂) ₂ - O - CH ₃	141 / 0,5	51,72	51,44	6,89	6,83	90	1,4525/25°C
FEG	-(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	147 / 0,9	55,38	55,08	7,69	7,80	85	1,4517/20°C
FEDG	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	200 / 0,7	55,17	55,00	8,04	8,18	20	1,4583/25°C

FE : Fumarato de Etilo

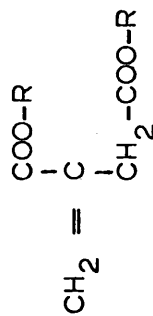
FEG : Fumarato de Etoxietylenglicol

FMG: Fumarato de Metoxietylenglicol

FEDG: Fumarato de Etoxietylenglicol

T A B L A IV

DIALQUIL ESTERES DEL ACIDO ITACONICO



Diesteres	R	P. Eb. (°C/mm. Hg)	Análisis Cuantitativo				Rdtos. %	N ^D
			Teórico %C	Hallado %C	%H	%H		
IM	- CH ₃ -	208 / 760	53,16	53,29	6,32	6,50	89	---
IMG	-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	148 / 0,3	53,65	53,88	7,31	7,08	75	1,4517/20°C
IEG	-(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	146 / 0,4	56,93	56,88	8,02	8,09	70	1,4487/25°C
IEDG	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	P o l i m e r i z a 					

Itaconato de Metilo: IM

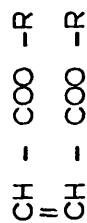
IEG : Itaconato de Etoxietilenglicol

Itaconato de Metoxietilenglicol: IMG

IEDG: Itaconato de Etoxidietilenglicol

T A B L A V

DIALQUIL ESTERES DEL ACIDO MALEICO



Diesteres	R	P. Eb. (°C/mm. Hg)	Análisis cuantitativo				Rdtos. %	N ^D
			Teórico %C	Hallado %C	%H	%H		
ME	- CH ₂ - CH ₃ -	225 / 760	55,81	55,90	6,97	7,10	90	1,4390/25°C
MMG	-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	127 / 0,4	51,72	51,43	6,89	6,97	82	1,4548/20°C
MEG	-(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	134 / 0,3	55,38	55,44	7,69	7,88	90	1,4515/20°C
MEDG	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	194 / 0,7	55,17	55,03	8,04	8,13	65	1,4565/25°C

ME : Maleato de Etilo

MEG : Maleato de Etoxietilenglicol

MMG: Maleato de Metoxietilenglicol

MEDG : Maleato de Etoxidietilenglicol

Mientras que los maleatos, con una estabilidad mayor del doble enlace de su molécula y por lo tanto con una menor tendencia a la homopolimerización, conduce a rendimientos muy - altos, en los fumaratos, por el contrario y principalmente en los itaconatos, con una mayor reactividad, los rendimien- tos disminuyen considerablemente como consecuencia de su tendencia a la homopolimerización lo que aconseja la utilización de inhibidores de polimerización (hidroquinona) en la prepa- ración de estos últimos y naturalmente su conservación a ba- jas temperaturas hasta su uso.

Los productos purificados por redestilación fraccionada han sido caracterizados por sus constantes físicas tales co- mo sus puntos de ebullición e índices de refracción y su es- tructura comprobada por Análisis Elemental, Espectro infrarrojo y espectro de R,M.N.

Otro de los métodos de caracterización que se intentó - aplicar a los esteres derivados del metoxietilenglicol fué - el análisis de grupos metoxi. Este método condujo a resulta- dos que no coincidían con los teóricos por lo que comprobamos su falsedad analizando el metoxietilenglicol puro.

Metoxietilenglicol: Índice de Metoxi	Calculado	26,72
	Hallado	44,3

M M G : Índice de Metoxi	Calculado	40,8
	Hallado	63,75

MMG = Maleato de Metoxietilenglicol

Los valores de los análisis elementales como puede observarse en las Tablas III, IV y V concuerdan con los valores teóricos de las estructuras propuestas.

Del análisis de los espectros infrarrojos de los distintos esteres de estos tres ácidos que vienen representados en las Figuras 2, 3 y 4 se pueden observar para todos ellos las bandas características de sus estructuras tales como la del grupo carbonilo ($C=O$) que aparecen a $1700 - 1740 \text{ cm}^{-1}$, la banda de Tensión del doble enlace a $1625 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ y las bandas correspondientes a la tensión $C-O$ del grupo ester hacia $1100 - 1290 \text{ cm}^{-1}$. En los derivados de metoxietilenglicol de estos tres ácidos se puede observar la banda característica del grupo metoxi ($-O-CH_3$) hacia $2800 - 2830 \text{ cm}^{-1}$.

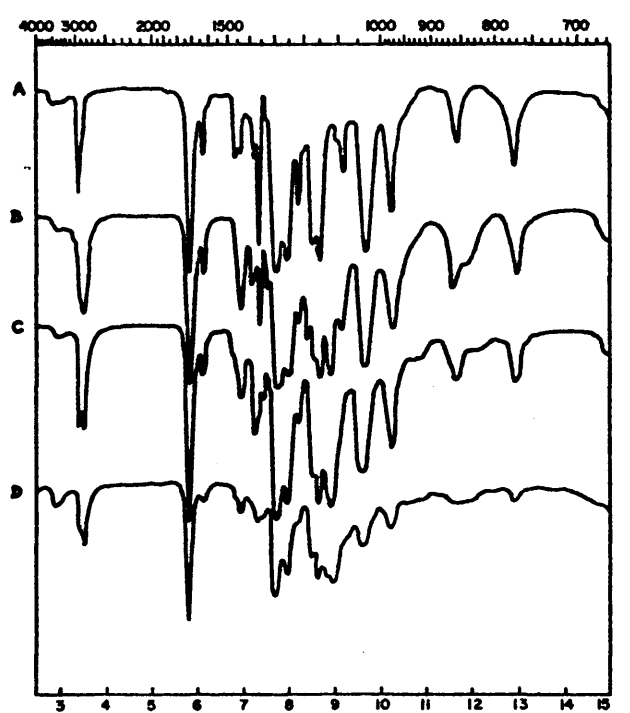


FIG. 2. ESPECTROS IR DE LOS ESTERES DEL ACIDO FUMARICO.

A = Fumarato de Etilo

B = Fumarato de Metoxietilenglicol

C = Fumarato de Etoxietilenglicol

D = Fumarato de Etoxidiethylenglicol

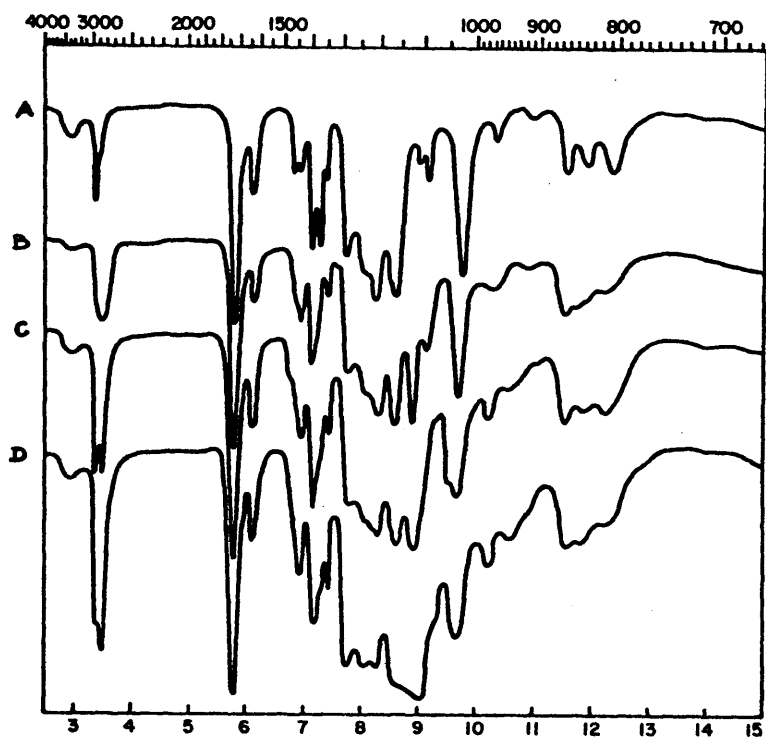


FIG. 4. ESPECTROS IR DE LOS ESTERES DEL ACIDO MALEICO.

A = Maleato de Etilo

B = Maleato de Metoxietilenglicol

C = Maleato de Etoxietilenglicol

D = Maleato de Etoxidiethylenglicol

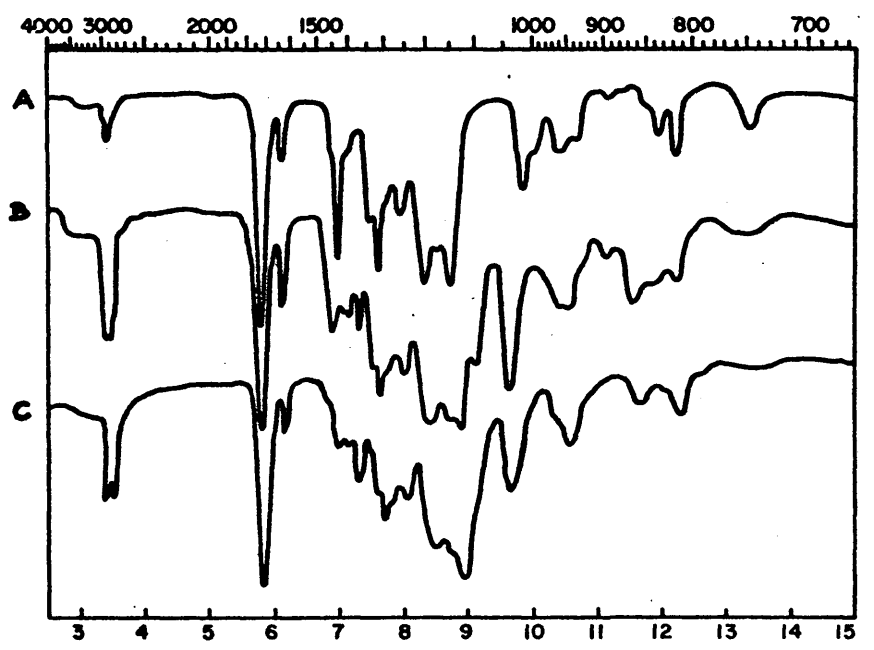


FIG. 3. ESPECTROS IR DE LOS ESTERES DEL ACIDO ITACONICO.

A = Itaconato de Metilo

B = Itaconato de Metoxietilenglicol

C = Itaconato de Etoxietilenglicol

En la Tabla VI se exponen las bandas de los espectros infrarrojos más características de estos productos indicando la longitud de onda de cada una de ellas.

Las Figs. 5, 6 y 7 confirman las estructuras propuestas de estos monómeros obtenidos.

Del análisis de los espectros de R. M. N. de esta serie de esteres se pueden observar las bandas correspondientes a los protones del grupo metilo contiguo a un grupo metileno que aparecen a 8,7 - 9 p.p.m.

En el intervalo comprendido entre 5,5 y 7 p.p.m. están comprendidas las bandas correspondientes a los protones del grupo metileno en β respecto al doble enlace en los derivados del ácido itacónico, los correspondientes a los protones de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ unidos a la función ester y la de los grupos metileno y metilo contiguos a la función eter ($-\text{O}-\text{CH}_2-$ y $-\text{O}-\text{CH}_3$).

En las Tablas VII y VIII se exponen las bandas características de los espectros de R.M.N. de los derivados del ácido itacónico y de los del fumárico y maléico respectivamente.

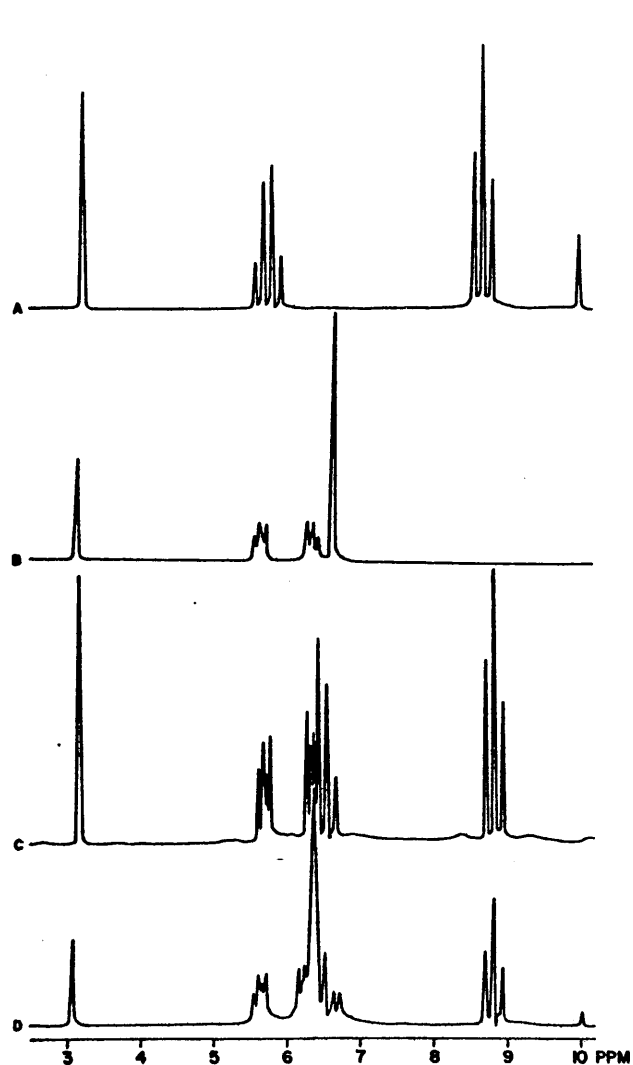


FIG. 5. ESPECTROS DE R.M.N. DE LOS ESTERES DEL ACIDO FUMARICO.

A = Fumarato de Etilo

B = Fumarato de Metoxietilenglicol

C = Fumarato de Etoxietilenglicol

D = Fumarato de Etoxidiethylenglicol

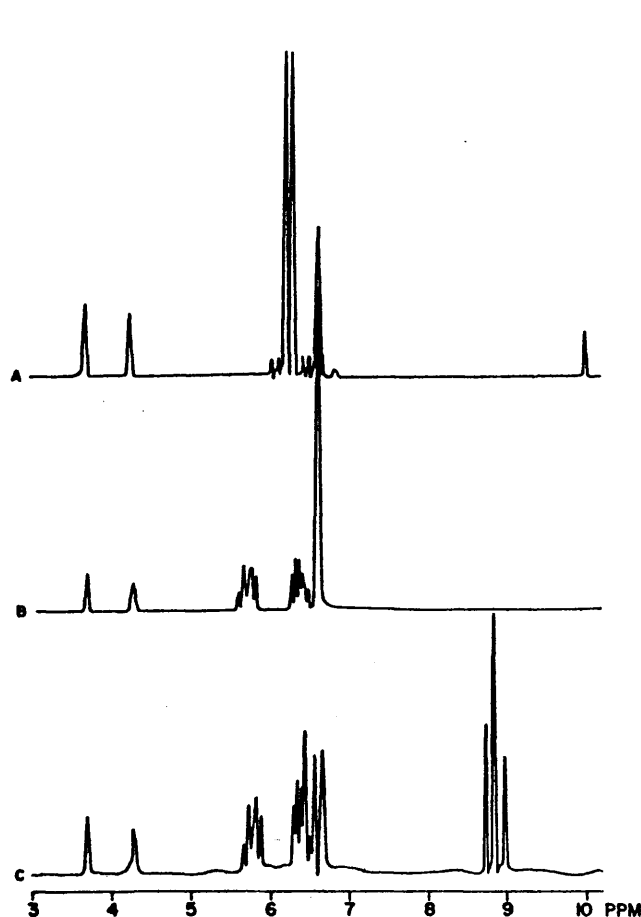


FIG. 6. ESPECTROS DE R.M.N. DE LOS ESTERES DEL ACIDO ITACONICO.

A = Itaconato de Metilo

B = Itaconato de Metoxietilenglicol

C = Itaconato de Etoxietilenglicol

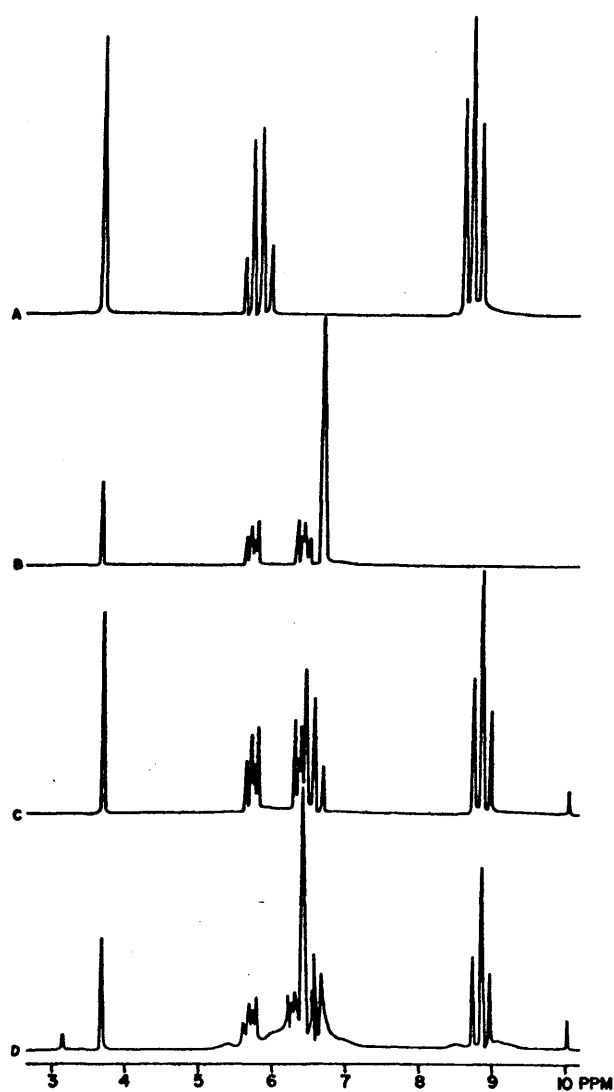


FIG. 7. ESPECTROS DE R.M.N. DE LOS ESTERES DEL ACIDO
MALEICO.

A = Maleato de Etilo

B = Maleato de Metoxietilenglicol

C = Maleato de Etoxietilenglicol

D = Maleato de Etoxidiethylenglicol

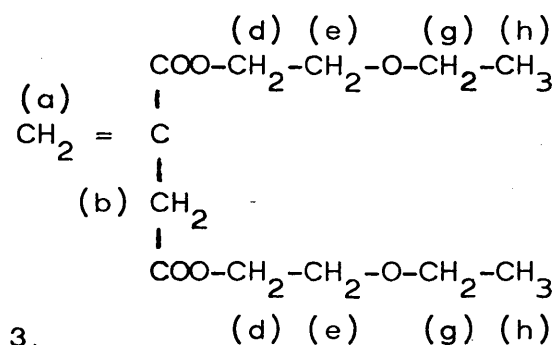
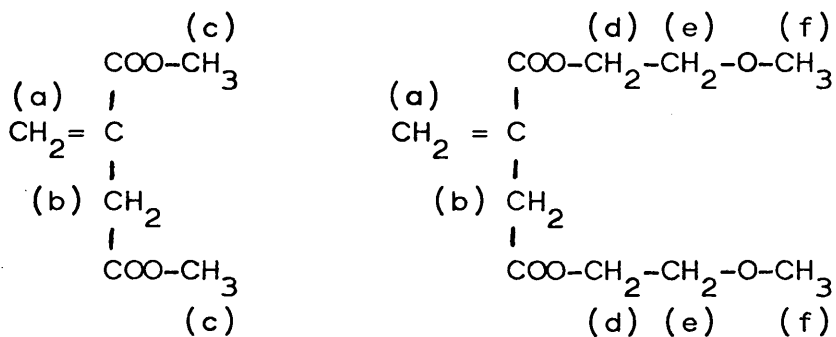
T A B L A VI

Bandas características de IR de los esteres de los ácidos fumárico, itacónico y maleico en cm^{-1} .

Compuesto	Tensión C=O	Tensión C=C	Tensión C-O	Tensión O-CH ₃	Flexión C-H	
					Fuera del Plano	R-CH=CH-R (trans)
F.E.	1710	1635	1150, 1250, 1290	-	-	975
F.M.G.	1700	1625	1120, 1145, 1250, 1285	2800	-	975
F.E.G.	1725	1635	1120, 1150, 1255, 1290	-	-	975
F.E.D.G.	1725	1630	1105, 1155, 1250, 1290	-	-	975
I.M.	1740	1640	1140, 1200, 1260	-	-	-
I.M.G.	1740	1640	1150, 1190, 1250	2830	-	-
I.E.G.	1700	1625	1120, 1175, 1240	-	-	-
M.E.	1750	1630	1155, 1205, 1285	-	-	-
M.M.G.	1725	1630	1130, 1160, 1200, 1285	2810	-	-
M.E.G.	1720	1630	1120, 1160, 1205, 1280	-	-	-
M.E.D.G.	1725	1630	1100, 1285	-	-	-

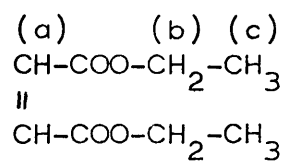
T A B L A VII

Estudio por R.M.N. de los derivados del ácido itacónico

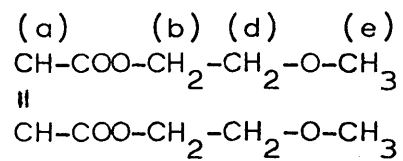


Monómero	a	b	c	d	e	f	g	h
1. IM	3,7 y 4,2	6,6	6,3	-	-	-	-	-
2. IMG	3,7 y 4,2	6,6	-	5,8	6,4	6,6	-	-
3. IEG	3,7 y 4,2	6,6	-	5,8	6,4	-	6,5	8,8

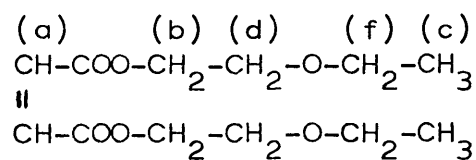
T A B L A V I I I



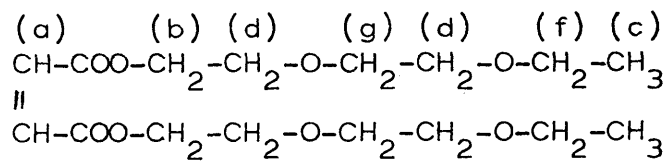
1 y 5



2 y 6



3 y 7



4 y 8

T A B L A VIII

(Continuación)

Monómero	a	b	c	d	e	f	g
1. FE	3,2	5,7	8,6	-	-	-	-
2. FMG	3	5,6	-	6,3	6,5	-	-
3. FEG	3,1	5,7	8,8	6,3	-	6,5	-
4. FEDG	3,1	5,7	8,8	6,4	-	6,5	6,6
5. ME	3,6	5,8	8,7	-	-	-	-
6. MMG	3,6	5,7	-	6,4	6,7	-	-
7. MEG	3,6	5,7	8,8	6,4	-	6,6	-
8. MEDG	3,6	5,7	8,8	6,4	-	6,6	6,4

Estos esteres obtenidos y caracterizados según lo expuesto, se polimerizaron en solución (de benceno) y en bloque - utilizando en ambos casos AIBN como catalizador en un porcentaje del 0,5% molar sobre la cantidad de monómero, a - 60°C y en atmósfera de nitrógeno, tal como se describe en la parte experimental. La cantidad total de monómero utilizado

en todos los casos fué de 0,08 moles.

Como era de esperar, los derivados esteres de los ácidos maléico y fumárico no polimerizan fácilmente aunque en algunos casos han dado lugar a productos de tipo resinoso, de aspecto siruposo.

Esto último confirma la teoría de Lewis y Mayo sobre la formación de un complejo activado intermedio formado entre el monómero y el radical libre que a su vez da origen al nuevo radical (42). Estos investigadores sugieren que la reactividad del monómero depende de la posibilidad de estabilización por resonancia del complejo activado y el radical resultante. De todos es conocido que el grado de estabilización por resonancia es mayor cuando la molécula es coplanar. El estudio de los modelos moleculares de los dialquil maleatos muestra que los dos grupos esteres no pueden encontrarse simultáneamente en un plano, como el resto de la molécula, mientras que uno o ambos grupos esteres de los dialquil fumaratos pueden ser coplanares.

Sin embargo, en el caso de los itaconatos se han conseguido los homopolímeros de los esteres de metoxiglicol y etoxiglicol.

En las Tablas IX y X representamos las condiciones de reacción tanto en bloque como en solución empleadas para la obtención de los homopolímeros, así como los rendimientos y

serie de esteres con diferente longitud de cadena que a medida que aumenta la longitud de cadena, disminuye debido a efectos estericos la actividad transferidora y por lo tanto aumenta la velocidad de polimerización, ya que los efectos de transferencia que producen estos derivados de tipo alílico son mucho más importantes y mayores que los que pudieran producir los grupos eter presentes o los grupos metilénicos y metilos de las cadenas laterales, como puede verse comparando las constantes de transferencia de compuestos con estos mismos grupos (43).

En el caso de la homopolimerización en bloque para los esteres de mayor longitud de cadena se cumple lo antes expuesto notandose sensible diferencias con respecto al itaconato de metilo.

Por otra parte estos esteres reaccionan más lentamente que el metacrilato de metilo como se puede observar en las Tablas IX y X, hecho que se puede atribuir a un efecto estérico del grupo carbo-alcoxi que se manifiesta durante la reacción de propagación como también ha sido observado en los casos de los esteres acrílicos α -alquil sustituidos (44).

Las viscosidades intrínsecas del orden de 0,02 - 0,03 para el caso de los esteres del ácido itacónico, medidas a 20°C en solución de benceno, son inferiores a las del metacrilato de metilo, en concordancia con los resultados obte-

nidos en anteriores trabajos (45) y como consecuencia de la posibilidad de transferencia de cadena antes comentada.

T A B L A IX

Polimerización en Benceno a 60°C.

Concentración de monómeros $[M] = 0,8 \text{ mol/l.}$

Concentración de iniciador $[I] = 0,5 \text{ mol \% s.}[M]$

	Tiempo de polimerización Horas	Conversión %	% Conversión/ /Hora
I M	50	8	0,16
I M G	20	5,8	0,30
I E G	50	33,0	1,37
M M	1,5	9,30	6,20

T A B L A X

Polimerización en bloque a 60°C

Cantidad Total de monómero $[M] = 0,08 \text{ mol.}$

Concentración de iniciador $[I] = 0,5 \text{ mol\% s. } [M]$

	Tiempo de polimerización Horas	Conversión %	% Conversión/ Hora
IM	24	85,7	3,57
IMG	24	16,24	0,67
IEG	24	35,1	1,46
MM	1,5	100	66,6

T A B L A XI

Propiedades de los homopolímeros obtenidos en solución

Homopolímero	T _g	T*	$[\eta]$	Mn	G.P.
I M	65	319	0,0323	4.420	28
I M G	6	270	0,0358	9.240	37
I E G	--	-	--	-	-
Metacrilato de Metilo	80	293	0,28	77.100	771

T A B L A XII

Propiedades de los homopolímeros obtenidos en bloque

Homopolímero	Tg	$[\eta]$	Mn	G.P
Itaconato Metilo	68	0,235	16.000	101
Itaconato M.G.	14	0,12	12.320	50
Itaconato de E.G.	-10	0,205	--	--
Metacrilato de Metilo	95	0,7	239.000	2.390

T* = Temperatura de degradación a la que el polímero pierde un 10% de su peso.

$[\eta]$ = Viscosidad intrínseca (c = grs/100 c.c.)

Mn = Peso molecular obtenido por métodos osmóticos

GP = Grado de Polimerización

En las Tablas XI y XII se representan los resultados obtenidos del estudio de las propiedades de dichos polímeros.

En ellas podemos observar como a medida que crecen los tamaños de las cadenas laterales disminuyen las temperaturas de transición vitrea por el impedimento que estos sustituyentes ejercen sobre las cadenas poliméricas evitando su concatenación y por lo tanto su posibilidad de cristalización.

Las estabilidades térmicas que también se muestran en la Tabla XI y cuyos valores han sido obtenidos de los termogramas que se representan en la Fig. 8, nos permiten observar la influencia del tamaño del sustituyente lateral sobre esta propiedad.

A partir de estos termogramas y siguiendo el método de Coats y Redfern (46) se han obtenido las energías de activación de estos homopolímeros que resulta ser del orden de 9 Kcal/mol.

En la Tabla XIII se exponen los % de pérdida en peso frente a la temperatura para los homopolímeros de Itaconato de Metilo e Itaconato de Metoxiglicol.

La caracterización de estos homopolímeros se hizo por los métodos espectrográficos de IR y RMN.

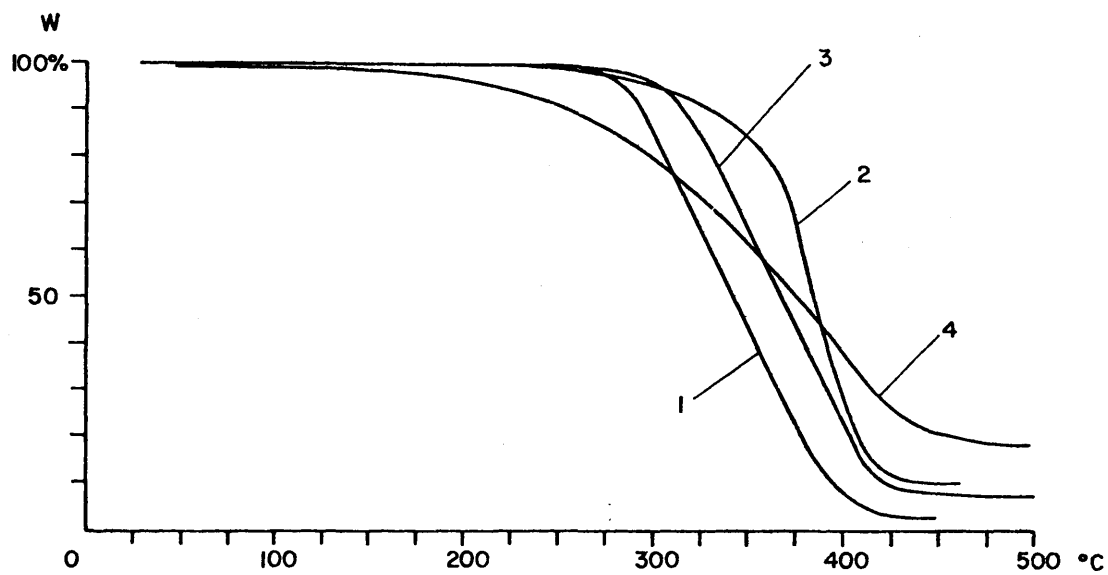


FIG. 8. CURVAS TERMOGRAVIMETRICAS DE LOS SIGUIENTES HOMOPOLIMEROS.

- 1. = Polimetacrilato de metilo
- 2. = Polifumarato de etilo
- 3. = Poliitaconato de Metilo
- 4. = Poliitaconato de Metoxietilenglicol

T A B L A XIII

Estabilidades térmicas de los homopolímeros de Itaconato de Metilo e Itaconato de Metoxietilenglicol.

<u>% Pérdida en Peso</u>	<u>I. M. °C</u>	<u>I.M.G. °C</u>
10	319	270
20	333	305
30	344	333
40	355	358
50	367	380
60	380	400
70	392	420

Por la similitud de los espectros IR de los diferentes homopolímeros representamos en la Fig. 9, el correspondiente al poliitaconato de metoxiglicol donde como principal características podemos observar la desaparición de la banda - correspondiente al doble enlace a 1640 cm^{-1} , lo cual nos demuestra la existencia de polímero, no observandose otros cambios de mayor importancia.

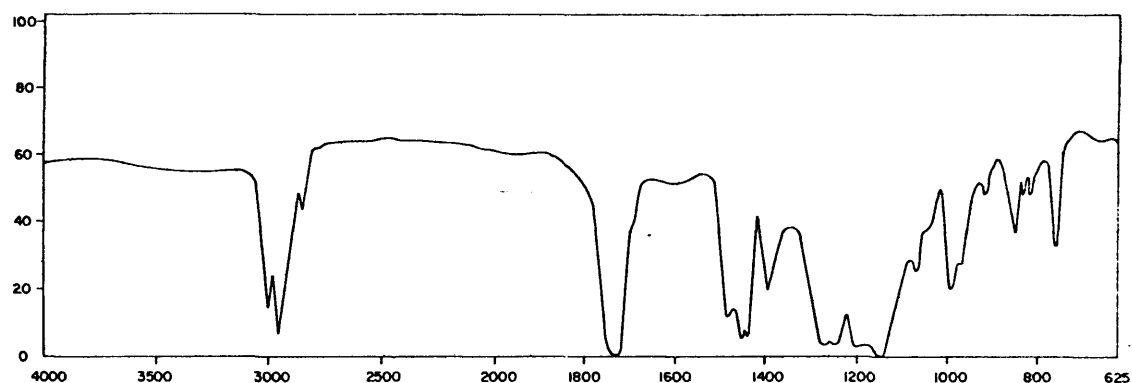


FIG. 9. ESPECTRO DE IR DEL POLIITACONATO DE METOXIETILENGLICOL.

Los espectros de RMN de los distintos homopolímeros pueden compararse en la Fig. 10. En ellos podemos observar - las bandas características de cada polímero.

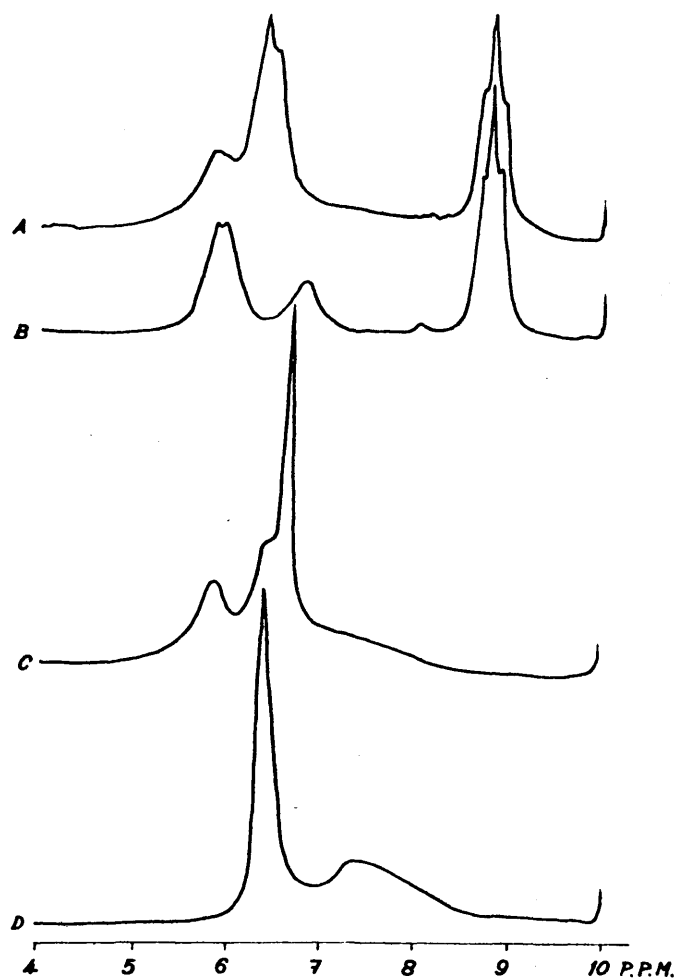


FIG. 10. ESPECTROS DE R.M.N. DE LOS SIGUIENTES HOMOPOLIMEROS.

- A = Poliitaconato de Etoxietilenglicol
- B = Polifumarato de Etilo
- C = Poliitaconato de Metoxietilenglicol
- D = Poliitaconato de Metilo

Como bandas características de los diferentes polímeros tenemos para el polidimetilitaconato, la que aparece a -

6,3/6,5 PPM correspondiente a los protones del grupos -
-COO-CH₃.

Para el itaconato de metoxiglicol, la que aparece a -
5,5/6 PPM correspondiente al grupo -COO-CH₂- mientras que
los demás protones se encuentran en la zona comprendida en-
tre 6 y 8 PPM.

Para el itaconato de Etoxiglicol, la que aparece a 5,5/
6 PPM correspondiente a los protones del grupo -COO-CH₂- y
la que se encuentra a 8,6/9 PPM correspondiente a los pro-
tones del grupo -CH₃. Entre ambas bandas aparecen las co-
rrespondientes a los demás protones de la molécula.

En último lugar estudiamos la solubilidad de estos polí-
meros en distintos disolventes orgánicos y cuyos resultados
se expresan en la Tabla XIV. Es de resaltar la buena solubi-
lidad que en general presentan estos polímeros, lo cual les
facilita para su uso.

Con todo ello, en esta primera parte de la Memoria, se -
han preparado ocho nuevos monómeros a partir de ácidos dicar-
boxílicos insaturados que se caracterizaron por sus propie-
dades y constantes físicas y diversos sistemas de análisis -
tanto elemental como espectrográficos.

Sobre ellos se realizaron estudios de homopolimerización
comprobándose que el desarrollo de estos procesos concuerda

T A B L A XIV

SOLUBILIDADES DE HOMOPOLIMEROS

Polímero	Acetona	Etanol	Benceno	Dioxano	Cresol	Cl ₂ CH ₂	Heptano	Piridina	Acet. Etilo
IM	++	-	++	++	++	++	-	++	++
IMG	++	++	++	++	++	++	-	++	++
IEG	++	++	++	++	++	++	-	++	++
FE	++	-	++	++	-	++	-	-	++
MM	++	-	++	++	++	++	-	++	++

IM =	Itaconato de Metilo	++	Soluble en frio
IMG=	Itaconato de Metoxietilenglicol	+	Soluble en caliente
IEG=	Itaconato de Etoxietilenglicol	±	Parcialmente soluble
FE =	Fumarato de Etilo	-	Insoluble
MM =	Metacrilato de Metilo	Cl ₂ CH ₂ = Cloruro de Metileno	

con las teorías de Nagai y Yoshida sobre la influencia que el tamaño de los sustituyentes laterales ejerce en la velocidad de polimerización así como en las viscosidades intrínsecas de dichos polímeros.

Por último se compararon sus propiedades térmicas deduciéndose de ellas las buenas propiedades que, en cuanto a plastificación se refiere, se pueden conseguir con estos monómeros y que coincide con la idea fundamental expuesta en la introducción de este trabajo.

CAPITULO II

3. COPOLIMERIZACION DE LOS ESTERES DIALQUIDICOS DE LOS ACIDOS ITACONICO, MALEICO Y FUMARICO CON METACRILATO DE METILO.

3.1. PARTE TEORICA

En general, la copolimerización de los esteres dialquidicos de los ácidos Itacónico, Maléico y Fumárico con monómeros vinílicos y acrílicos, presenta mayor interés tanto científico como tecnológico que la homopolimerización, ya que - los homopolímeros resultantes apenas muestran características y propiedades que merezcan su estudio científico y aplicación tecnológica, como hemos comprobado anteriormente.

Desde el punto de vista científico, estos tres ácidos y sus derivados, poseen peculiares características inherentes a su propia estructura que se ponen de manifiesto en su comportamiento durante la copolimerización y en las propiedades de los productos resultantes; lo que permite realizar un estudio comparativo con la mayoría de los monómeros utilizados actualmente en los polímeros tecnológicos y la posibilidad - de su utilización en determinados casos.

El ácido Itacónico y sus derivados que se diferencian del maléico y fumárico por ser un compuesto de tipo vinilideno,

de estructura similar a un ácido acrílico α -sustituido, ofrece el interés particular del comportamiento de sus derivados esterés en comparación con los derivados del ácido acrílico y metacrílico. Por su estructura correspondiente a una olefina 1,1 disustituida, la conjugación del doble enlace con un grupo carboxilo, permite suponer que la capacidad de copolimerización de estos compuestos es similar a los derivados del ácido metacrílico, ya que, el segundo grupo carboxílico a consecuencia de su unión con un grupo metileno disminuye notablemente su influencia sobre el doble enlace.

Por otra parte, los derivados del ácido maléico y fumárico, con una menor reactividad (el doble enlace está más estabilizado) y por lo tanto difícilmente homopolimerizables, presentan el interés de su más fácil copolimerización y la tendencia a la alternancia dando lugar a copolímeros de singulares propiedades cuyas unidades monoméricas se suceden de forma alternante a lo largo de sus cadenas (33).

La capacidad de polimerización de los esterés de este grupo de ácidos es bien conocida (7), sin embargo, hasta la actualidad, no existen muchos trabajos dirigidos a estudiar la influencia del número de átomos de carbono del componente alcohólico sobre el comportamiento cinético y facilidad de polimerización de estos derivados. El método experimental más sencillo, que conduce a las mas adecuadas y rápidas con-

clusiones, es el estudio de la copolimerización que permite deducir las relaciones existentes entre las estructuras de los monómeros con el comportamiento cinético y propiedades de los productos finales. La determinación de los parámetros de copolimerización por una parte y los valores de Q y e (34) por otra, aportarán datos sobre la reactividad de los monómeros, estabilidad por resonancia Q y polaridad del doble enlace e , necesarias para establecer esta relación estructura-comportamiento-propiedades.

Desde el punto de vista tecnológico, la copolimerización de estos esteres permitirá, por una parte, la obtención de polímeros con diferentes propiedades y por otra, poder lograr la propiedad deseada mediante la utilización adecuada del derivado más idóneo. Así, por ejemplo, empleando esteres bajos se conseguirán productos más duros y tenaces mientras que con ésteres de mayor longitud de cadena carbonada del componente alcoholico los productos poseerán mayor flexibilidad y elasticidad.

En general los esteres de estos ácidos, han tenido un gran interés como plastificantes y su utilización como tales ha sido descrita en numerosas patentes (5). Así la efectividad de diferentes esteres del ácido itacónico sobre la plastificación de copolímeros de PVC (95%) y Acetato de Vinilo (5%)

ha sido estudiada por Knuth y Bruins (35). En condiciones comparativas, el ditetrahidrofurfural ester del ácido itacónico en muchos sentidos y aspectos es semejante al 2-etilhexil-ftalato cuando se comparan las propiedades mecánicas de muestras plastificadas con ambos esteres.

Por otra parte, los homopolímeros de estos esteres también han sido empleados en esta aplicación, presentando una serie de ventajas sobre los propios monómeros como consecuencia de su baja presión de vapor, lo que evita la migración, y dificulta su extracción con disolventes, consiguiendo incluso una mayor efectividad en la plastificación (36).

En la preparación de plastisoles también han sido empleados estos polímeros y concretamente el poliitaconato de butilo da lugar a plastisoles con una estabilidad semejante a la obtenida con ftalatos de dioctilo (37).

Por todo ello, en el campo de la plastificación ha sido importante la utilización de estos productos tanto en forma monomérica como polimérica con evidentes repercusiones desde el punto de vista práctico y económico.

Con todo lo expuesto, en esta parte del trabajo pretendemos en primer lugar la obtención de copolímeros de Metacrilato de Metilo con los esteres de los ácidos itacónico, maléico y fumárico, cuya obtención y propiedades han sido descri-

tas en la primera parte de esta Memoria. El estudio de la cinética de polimerización, con los cálculos de los parámetros de reactividad y los valores de Q y e, nos permitiran relacionar las estructuras de estos polímeros y la influencia que la distinta longitud de la cadena carbonada del componente alcohólico ejerce sobre los valores obtenidos.

Anteriormente, en la introducción de esta memoria comentamos el problema de la plastificación interna indicando que - una de las posibilidades de conseguirla sería la introducción en las cadenas del polímero de comonómeros conteniendo grupos laterales voluminosos que impidan toda posibilidad de concatenación de las cadenas evitando con ello una mayor ordenación molecular. Teniendo en cuenta estas consideraciones hemos realizando un estudio sobre este efecto de plastificación interna sobre el grupo de copolímeros obtenidos, basándonos principalmente en la variación de las características térmicas - de los polímeros, en relación con la diferente estructura y proporción de los comonómeros en cada uno de los polímeros - obtenidos.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. Materiales:

Monómeros:

Maleatos de etilo, metoxietilenglicol, etoxietilenglicol y etoxidietilenglicol.

Fumaratos de etilo, metoxietilenglicol, etoxietilenglicol y etoxidietilenglicol.

Itaconatos de metilo, metoxietilenglicol, etoxietilenglicol y etoxidietilenglicol.

Estos productos han sido utilizados en estado purísimo, siguiendo los métodos de obtención y purificación expuestos en el capítulo primero y comprobado el grado de pureza por las técnicas de caracterización empleadas anteriormente.

Disolventes:

Benceno purificado. El benceno se purificó según método ya descrito. (pág. 24).

Catalizador:

Azoisobutironitrilo (AIBN): Se purificó según se expuso anteriormente. (pág. 25).

Nitrógeno purificado y seco.

3.2.2. Obtención de los Copolímeros

Desestabilización y purificación del Metacrilato de Metilo

El Metacrilato de Metilo comercial viene acompañado - por pequeñas cantidades de inhibidores de polimerización (generalmente 0,1 al 1% de hidroquinona).

Para separar el inhibidor se agita el Metacrilato de Metilo con una disolución de hidróxido sódico al 10% en un embudo de decantación y después se lava varias veces con agua destilada hasta que estas aparezcan neutras, dejándose secar a continuación el Metacrilato de Metilo con sulfato sódico anhidro. Después se destila bajo corriente de nitrógeno purificado, utilizando una columna de fraccionamiento de 20-25 cm. de longitud rellena de anillos reschig. (38).

Punto de Ebullición: 100°C a 760 mm. de mercurio, 61°C a 200 mm. de Hg. y 46°C a 100 mm. de Hg.

Hasta su empleo debe conservarse en la nevera.

Recipientes de Polimerización

Para la realización de las copolimerizaciones se han - utilizado tubos de reacción de paredes gruesas (25-30 cm. de longitud y 2,5-3 cm. de diámetro aproximadamente), -

provistos de bocas esmeriladas (B-14), al cierre esmerilado va soldada una llave esmerilada de vacío por la que se realiza la evacuación del aire y llenado con nitrógeno purificado, de los tubos de polimerización.

Procedimiento de polimerización

Para realizar todos los ensayos en las mismas condiciones, se han introducido los comonomeros y el iniciador en matraces aforados de 100 ml., enrasandose después con benceno a 20°C.

Estas disoluciones se introducen en los tubos de polimerización y se cierran.

La evacuación del aire y llenado con nitrógeno de los tubos de polimerización se puede realizar fácilmente siguiendo, el proceso como se describe a continuación. Se enfría el tubo de polimerización introduciendolo en una mezcla frigorífica metanol-nieve carbónica, a -76°C. Después evacuamos el aire del tubo de polimerización con vacío de trompa hasta que se alcance el máximo vacío (10-15 mm. de Hg.). Una vez conseguido esto, se cierra la llave del tubo de polimerización y se extrae este del baño frigorífico. Cuando el tubo de polimerización se encuentra de nuevo a temperatura ambiente se llena con nitrógeno purificado. Una vez llenado con nitrógeno se vuelve a con-

gelar el tubo de polimerización por introducción en la mezcla frigorífica metanol-nieve carbónica, se evacua, se descongela, se llena de nuevo con nitrógeno, etc.... repitiéndose la misma operación tres veces como mínimo.

Después que el tubo de polimerización ha sido llenado por última vez con nitrógeno se introduce en un baño termostatzado a $60^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ y se mantiene a esta temperatura durante el tiempo previsto. Transcurrido este tiempo, se interrumpe bruscamente la polimerización introduciendo el tubo de reacción en una mezcla de hielo-agua y después se abre. El polímero se precipita vertiendo la solución sobre agentes precipitantes previamente elegidos, tales como metanol, eter sulfúrico, eter de petróleo o mezclas de ellos, utilizando 10 partes de precipitante por una parte de disolución, bajo continua agitación. El polímero se filtra con un embudo de placa filtrante G-4 pesada previamente y después se seca a vacío y a temperatura ambiente, hasta peso constante.

3.2.3. Determinación de los tiempos de Copolimerización

Como la extensión de la copolimerización no debe sobrepasar el 10% de conversión en polímero, es necesario el cálculo del tiempo que es preciso utilizar para cada una de las mezclas de los comonomeros.

El problema no presenta ninguna dificultad si se conocen previamente las velocidades de homopolimerización de ambos comonómeros, determinadas bajo las mismas condiciones de polimerización. En la homopolimerización del Metacrilato de Metilo hemos encontrado el valor de 6,3% hora, pero debemos conocer las velocidades de homopolimerización de los demás comonómeros bajo las mismas condiciones.

Esto ha sido posible solo con algunos de ellos por lo que en las copolimerizaciones con los demás hemos tenido que calcular el tiempo empíricamente.

3.2.4. Determinación gráfica de los tiempos de Copolimerización

Conocidas las velocidades de homopolimerización de ambos comonómeros, bajo las mismas condiciones de reacción, se construye un diagrama representando en ordenadas los tiempos de reacción en horas y en abcisas los moles% de comonómeros en la mezcla de polimerización. La extensión no debe llevarse más allá del 10% de rendimiento en polímero. Uniendo entonces con una línea recta los valores del tiempo necesario para este porcentaje de conversión de los homopolímeros, correspondientes a los distintos comonómeros, podemos hallar el tiempo necesario para una con

versión para cualquier mezcla de comonómeros, sin más - que trazar una vertical por el punto correspondiente del eje de abscisas que nos indique la composición molar de la mezcla elegida y el corte de esta vertical con la recta anteriormente trazada nos dará el tiempo en horas necesario en cada copolimerización para que el rendimiento en copolímero sea aproximadamente igual al 10%.

3.2.5. Determinación de la composición de los copolímeros por R.M.N.

Para la determinación de la composición de los copolif
meros se emplearon los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de cada uno de ellos por existir bandas características para cada comonómero, lo que hace posible el cálculo de la composición de los copolímeros a partir de las áreas correspondientes, con ayuda de la curva integral del espectro. De esta forma hemos hallado el porcentaje de participación de los protones de cada uno de los comonómeros en el copolímero y de ahí la composición molar de éste.

Las bandas características de cada monómero se indican en la Tabla siguiente.

Espectro de Resonancia Magnética Nuclear

<u>Comonómero</u>	<u>Bandas Características Utilizadas</u>
Metacrilato de Metilo	7,4 - 8,5 8,6 - 9,4
Fumarato de Etilo	5,3 - 6,2
Fumarato de Metoxietilenglicol	5,4 - 6,0
Fumarato de Etoxietilenglicol	8,5 - 9,0 5,4 - 6,1
Itaconato de Metilo	7,0 - 7,8
Itaconato de Metoxietilenglicol	5,2 - 6,0
Itaconato de Etoxietilenglicol	5,4 - 6,1
Maleato de Etoxietilenglicol	5,6 - 5,8
Maleato de Etoxidiethylenglicol	5,6 - 5,8

3.2.6. Determinación de los parámetros de copolimerización

Para ello se hacen varias mezclas de comonómeros - con distintos porcentajes molares M_1 y M_2 de cada uno de ellos, cubriendo un amplio intervalo de composición y se polimerizan a pequeñas conversiones (10%) de monómeros de modo que su concentración apenas varíe; los -

copolímeros se aislan y analizan por los métodos propuestos, obteniéndose así los valores m_1 y m_2 que nos dan los porcentajes molares de cada comonomero en el copolímero.

Una vez conocida la composición molar se aplica la ecuación de composición del copolímero que expresa tal composición en un instante dado.

$$(1) \quad \frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{1 + r_1 (M_1)/(M_2)}{1 + r_2 (M_2)/(M_1)} = \frac{(M_1)}{(M_2)} \times \frac{r_1 (M_1) + (M_2)}{(M_1) + r_2 (M_2)}$$

Esta ecuación es válida para cualquier grado de conversión, pero teniendo en cuenta que relaciona solo la composición del copolímero que se está formando instantáneamente en el tiempo t , con la composición instantánea de la mezcla de monómeros en el mismo momento, por lo cual se trabaja a pequeñas conversiones de forma que podamos considerar la concentración de monómeros constante.

Según la forma de disponer la ecuación (1) y las representaciones gráficas que hagamos, hay dos métodos para calcular las relaciones de reactividad:

Método gráfico de Fineman y Ross

La ecuación (1) toma la forma siguiente:

(2)

$$\frac{(M_1)}{(M_2)} \left[1 - \frac{d(M_2)}{d(M_1)} \right] = \frac{d(M_2)}{d(M_1)} \left[\frac{(M_1)}{(M_2)} \right]^2 r_1 - r_2$$

Cada experimento individual define un punto en la recta (2). Con varios experimentos puede construirse la recta en cuestión, cuya ordenada en el origen es $-r_2$ y cuya pendiente es r_1 ; la dispersión de los puntos experimentales es una medida de los errores cometidos.

Método gráfico de Lewis y Mayo

La ecuación (1) toma la forma siguiente:

(3)

$$r_1 = \left[\frac{d(M_1)}{d(M_2)} - 1 \right] \frac{(M_2)}{(M_1)} + \frac{d(M_1)}{d(M_2)} \left[\frac{(M_2)}{(M_1)} \right]^2 r_2$$

Consiste este método en representar gráficamente r_1 en función de r_2 , de acuerdo con la línea recta (3). Puesto que las composiciones del copolímero y de la mezcla de monómeros se obtienen experimentalmente, basta -

un solo experimento para definir una línea recta. Si se emplean tres o más líneas, suele obtenerse un área en la intersección, cuya magnitud nos da el error experimental que hemos cometido en las determinaciones analíticas.

3.2.7. Diagramas de copolimerización

Conocida la composición de los copolímeros en moles % de cada uno de los componentes m_1 y m_2 y las concentraciones también en moles % de cada uno de los monómeros en la mezcla de comonómeros, M_1 y M_2 , podemos construir el diagrama de copolimerización representando gráficamente en abscisas la fracción molar de uno de los comonómeros en la mezcla de monómeros $M_1/M_1 + M_2$ y en ordenadas la fracción molar del mismo componente en los copolímeros $m_1/m_1 + m_2$. De los diagramas de copolimerización así obtenidos se pueden sacar conclusiones en lo que se refiere al comportamiento de los monómeros en su copolimerización con el M.M.

3.2.8. Cálculo de los valores de las constantes Q y e.

Las constantes Q y e son de gran importancia en el estudio de la copolimerización de una serie de comonómere

ros. Son dos valores absolutos característicos para cada monómero y que están relacionados con su estructura molecular.

Los parámetros de copolimerización r_1 y r_2 vienen relacionados con la estabilización por resonancia Q y la polaridad e por las siguientes ecuaciones deducidas por Alfrey y Price.

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp. \left[-e_1 (e_1 - e_2) \right]$$

$$r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp. \left[-e_2 (e_2 - e_1) \right]$$

De las ecuaciones anteriores y despejando Q_2 y e_2 obtenemos las siguientes:

$$\lg Q_2 = \lg \frac{Q_1}{r_1} - \frac{e_1 (e_1 - e_2)}{2,303}$$

$$e_2 = e_1 \pm (2,303 \lg r_1 r_2)^{\frac{1}{2}}$$

Los valores de Q_1 y e_1 correspondientes al Metacrilato de Metilo, dados por la bibliografía son $Q_1 = 0,74$ y $e_1 = 0,40$.

De esta forma podemos calcular los valores Q -e correspondientes a los demás comonómeros, valores absolutos de gran importancia debido a que a partir de ellos se pueden predecir el comportamiento de estos monómeros frente a otros comonómeros e incluso precedir los parámetros de copolimerización de ambos.

3.2.9. CARACTERIZACION DE LOS COPOLIMEROS OBTENIDOS

Espectros de RMN

Los espectros de RMN se realizaron en un aparato Perkin-Elmer, modelo R-12, para lo cual se disolvieron 0,1 grs. de polímero aproximadamente en cloroformo deuterado por ser éste un buen disolvente de los copolímeros y no producir ninguna interferencia en las bandas características de estos. Se utilizó el tetrametilsilano como señal de referencia (TMS).

Viscosimetrías

Las medidas de viscosidad se han realizado en un viscosímetro de tipo Ubbelohde de nivel suspendido, modificado por adiciones sucesivas de disolvente sin necesidad de sacar la solución inicial. La viscosidad intrínseca $[\eta]$ se ha determinado gráficamente representando los va-

lores de la viscosidad específica dividida por la concentración $\left[\eta_{sp/c}\right]$ frente a la concentración y extrapolando a concentración cero.

Las viscosimetrías se realizaron en benceno a 25°C y trabajando a concentraciones aproximadas de un 1% de polímero en disolvente.

Solubilidades

Los ensayos de solubilidad se han realizado con una serie de disolventes orgánicos, comprobándose si ha habido disolución por precipitación en el medio adecuado. El método seguido se explicó anteriormente (pág. 28).

Temperaturas de transición vítrea y puntos de fusión.

El análisis térmico diferencial de los copolímeros se hizo en un calorímetro diferencial Du Pont 900. Los valores se calculan por integración gráfica de las curvas obtenidas, tomando como patrón el calor de fusión del Indio.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Totoli para puntos de fusión y puntos de ebullición; una variante perfeccionada del Thielle, con agitación

mecánica, iluminación y control manual de la temperatura que se puede regular entre $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Termogravimetrías

Los análisis termogravimétricos se efectuaron con una termobalanza Du Pont, modelo 950. Las medidas se realizaron en atmósfera inerte (Nitrógeno) y con un programa térmico que varía de $5 - 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Pesos moleculares

Han sido realizados por el método osmótico, utilizando un aparato Macrolab, modelo 501. Como disolvente se utilizó benceno.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.3.1. Obtención de los copolímeros

Siguiendo los métodos de polimerización descritos en la parte experimental, se han preparado diversas series de copolímeros de metacrilato de metilo con los etil, metoxiglicol y etoxiglicol esteres del ácido fumárico, metil, metoxiglicol y etoxiglicol esteres del ácido itacónico y los etoxiglicol y etoxidiglicol esteres del ácido maléico.

En las Tablas I a VIII que a continuación se exponen, vienen indicadas las diversas concentraciones iniciales de los comonómeros, condiciones de reacción, rendimientos obtenidos y velocidades de copolimerización.

En todos los casos se utilizó como disolvente el benceno - por tener una baja constante de transferencia ($C_T = 0,018 \cdot 10^{-4}$) (47), siendo la temperatura de polimerización de $60^\circ\text{C} \pm 0,1$ y utilizandose como catalizador el azoisobutironitrilo, por su - baja temperatura de descomposición, en cantidades de 0,0656 grs. que equivalen a una concentración molar de 0,5% sobre la cantidad total de comonómeros.

T A B L A I

Copolímeros de MM-FMG

	M. M.		F. M. G.		t	% Conv.	% Conv./hr.
	% Mol.	Moles	% Mol.	Moles			
1 A	100	0,080	0	0,000	1,5	9,3	6,20
2 A	90	0,072	10	0,008	1,5	9,2	6,15
3 A	70	0,056	30	0,024	3,0	14,0	4,66
4 A	50	0,040	50	0,040	4,5	9,0	2,00
5 A	30	0,024	70	0,056	10,0	10,0	1,00
6 A	20	0,016	80	0,064	24,0	9,0	0,37
7 A	10	0,008	90	0,072	66,0	7,0	0,10

M.M.= Metacrilato de Metilo

F.M.G. = Fumarato de Metoxietilenglicol.

T A B L A II

Copolímeros de MM - FEG

	M. M.		F. E. G.		t	% Conv.	% Conv/hr.
	% Mol.	Moles	% Mol.	Moles			
1 B	100	0,080	0	0,000	1,5	9,3	6,20
2 B	90	0,072	10	0,008	1,5	8,3	5,53
3 B	70	0,056	30	0,024	2,0	7,2	3,60
4 B	50	0,040	50	0,040	4,5	8,2	1,82
5 B	30	0,024	70	0,056	10,0	10,8	1,00
6 B	10	0,008	90	0,072	73,5	5,1	0,07

F. E. G. = Fumarato de Etoxietylenglicol

T A B L A I I I

Copolímeros de MM - FE

	M. M.		F. E.		t Hrs.	% Conv.	% Conv/hr.
	% Mol.	Moles	% Mol.	Moles			
1 C	100	0,080	0	0,000	1,5	9,3	6,20
2 C	90	0,072	10	0,008	1,5	7,7	5,13
3 C	70	0,056	30	0,024	1,5	5,0	3,33
4 C	50	0,040	50	0,040	2,0	2,5	1,25
5 C	40	0,032	60	0,048	9,0	10,0	1,11
6 C	30	0,024	70	0,056	3,0	2,7	0,90
7 C	20	0,016	80	0,064	30,0	8,8	0,29
8 C	10	0,008	90	0,072	6,0	1,2	0,20

F. E. = Fumarato de Etilo

T A B L A I V

Copolímeros de MM - IMG

	M. M.		I. M. G.		t Hrs.	% Conv.	% Conv./hr.
	% Mol.	Moles	% Mol.	Moles			
2 D	90	0,072	10	0,008	1,5	9,3	6,2
3 D	70	0,056	30	0,024	2,0	11,8	5,9
4 D	50	0,040	50	0,040	2,0	7,0	3,5
5 D	30	0,024	70	0,056	4,0	9,6	2,4
6 D	10	0,008	90	0,072	8,0	8,0	1,0

I. M. G. = Itaconato de Metoxietilenglicol

T A B L A VCopolímeros de MM - IEG

	M. M.		I. E. G.		t	% Conv.	% Conv/hr.
	% Mol.	Moles	% Mol.	Moles			
2 E	90	0,072	10	0,008	1,5	9,5	6,2
3 E	70	0,056	30	0,004	1,5	5,7	3,8
4 E	50	0,040	50	0,040	2,5	9,2	3,6
5 E	30	0,024	70	0,056	3,7	10,2	2,7
6 E	10	0,008	90	0,072	9,0	9,0	1,0

I. E. G. = Itaconato de Etoxiethylenglicol

T A B L A VI

	M. M.		I. M.		t	% Conv.	% Conv/hr.
	% Mol.	Moles	% Mol.	Moles			
2 F	80	0,064	20	0,016	1,5	4,5	3,40
3 F	60	0,048	40	0,032	2,0	3,4	1,70
4 F	40	0,032	60	0,048	3,5	4,8	1,40
5 F	20	0,016	80	0,064	4,5	3,0	0,66

I. M. = Itaconato de Metilo

T A B L A VII

	M. M.		M. E. G.		t		
	% Mol.	Moles	% Mol.	Moles		% Conv.	% Conv./hr.
2 G	40	0,032	60	0,048	6,1	3,18	0,52
3 G	30	0,024	70	0,056	10,5	3,18	0,30
4 G	20	0,016	80	0,064	63,0	1,81	0,03
5 G	10	0,008	90	0,072	121,0	2,56	0,02

M. E. G. = Maleato de Etoxietylenglicol.

T A B L A VIII

	M. M.		M. E. D. G.		t		
	% Mol.	Moles	% Mol.	Moles		% Conv.	% Conv./hr.
2 H	40	0,032	60	0,048	6,1	3,11	0,510
3 H	30	0,024	70	0,056	10,5	2,92	0,280
4 H	20	0,016	80	0,064	63,0	1,13	0,018

M.E.D.G. Maleato de Etoxietylenglicol

Los tiempos de reacción necesarios para obtener conversiones menores del 10% en copolímeros, se calcularon empíricamente debido al hecho de que el método gráfico explicado en la parte experimental para la obtención de estos tiempos dió unos resultados que no concuerdan con la realidad, como puede verse en la siguiente gráfica (Fig. 1), y a que la mayor parte de los esteres preparados homopolimerizaron muy lentamente.

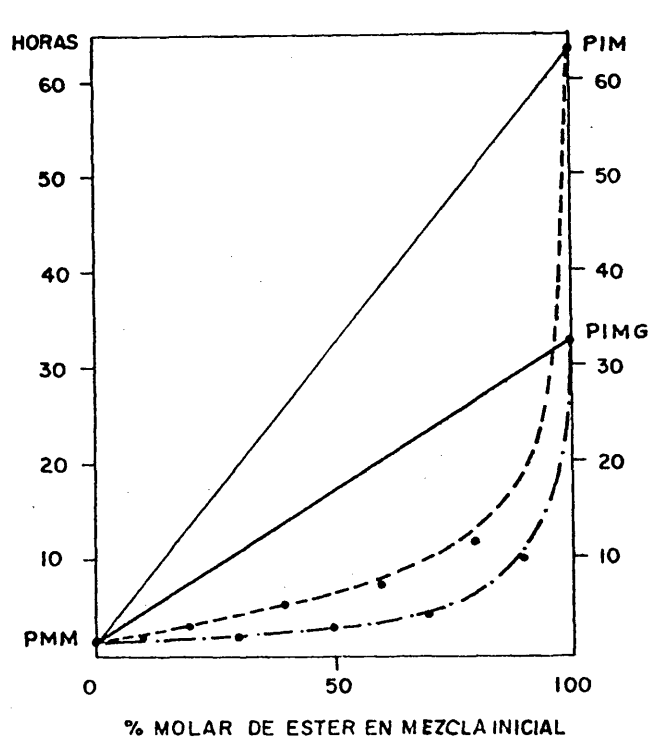


FIG. 1. Comparación entre tiempos teóricos y reales para un 10% de conversión, en copolímeros de MM - IM y MM - IMG.

— Tiempos teóricos
 --- Tiempos reales.

3.3.2. Composición de los copolímeros

Puesto que los métodos analíticos, tales como análisis - de grupos, para calcular la composición de estos copolímeros no conduce a resultados válidos, como se demostró en la primera parte de nuestro trabajo, intentamos hacerlo por análisis elemental pero las pequeñas diferencias en los resultados analíticos de dos muestras del mismo copolímero conducían a composiciones bastante diferentes lo que nos llevó a eliminar esta posibilidad por la poca exactitud que ofrecía.

Por otro lado y según se dedujo del estudio de los espectros infrarrojos, la falta de bandas características para el metacrilato de metilo nos obligó a buscar otro método para - calcular las composiciones de los polímeros obtenidos.

Por último y a la vista de los espectros de R.M.N. de - los comonómeros preparados en la primera parte de nuestro trabajo elegimos este sistema como el mejor y más adecuado para el cálculo de las composiciones molares de los distintos copolímeros.

Por integración de las bandas características correspondientes al metacrilato de metilo y los demás comonómeros en sus espectros de R.M.N. tabulados en la página 75 , se obtuvo la composición molar de las distintas series de copolímeros obtenidos.

En las Figs. 2 a 9, se representan los espectros de R.M.N. correspondientes a cada serie de copolímeros.

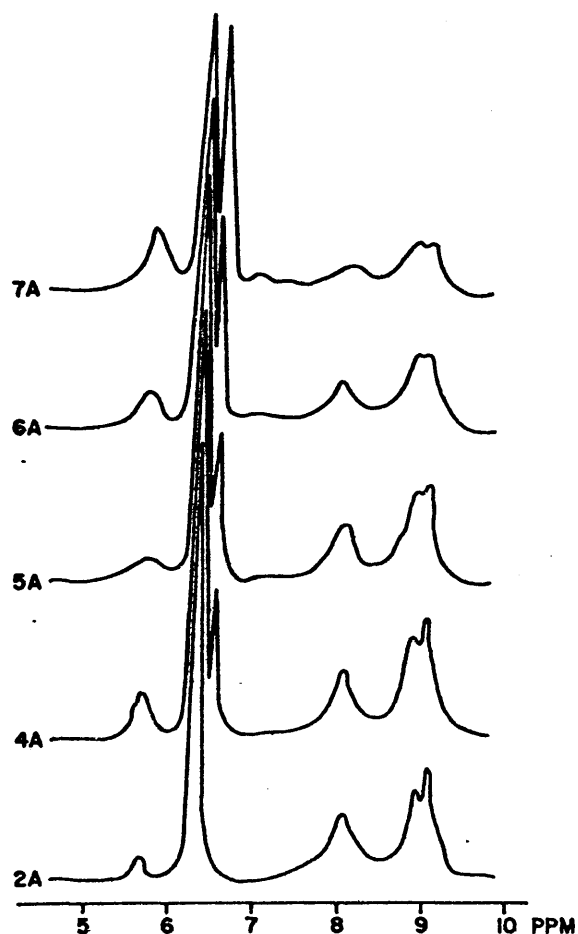


FIG. 2. ESPECTROS DE R.M.N. DE LOS COPOLIMEROS
MM - FMG.

En la figura 2 se puede observar la disminución de las bandas características del metacrilato de metilo correspondientes a los protones del grupo $-\text{CH}_3$ a 8,5-9,3 P.P.M. y

la de los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ a 7,5-8,5 P.P.M. a medida que se asciende en la serie, al mismo tiempo que aumenta la banda correspondiente a los protones del grupo $-\text{COOCH}_2-$ del fumarato de metoxietilenglicol.

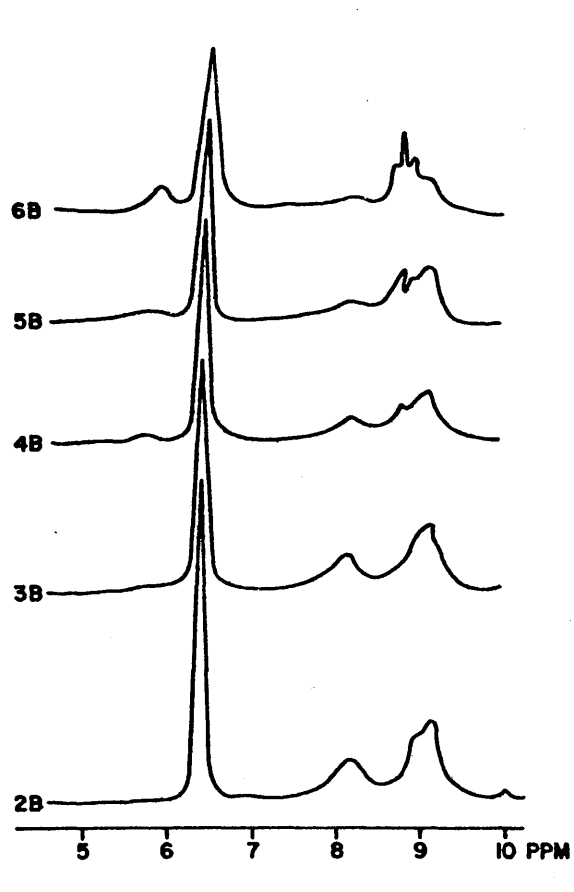


FIG. 3. ESPECTROS DE R.M.N. DE LOS COPOLIMEROS
DE MM - FEG.

En la figura 3 podemos observar como disminuye la banda correspondiente a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ del metacri-

lato de metilo y aumenta a su vez la correspondiente a los -
protones del grupo $-\text{CH}_2-$ adyacente al grupo ester del FEG
a 7,6-8,5 y 5,7-6,2 respectivamente.

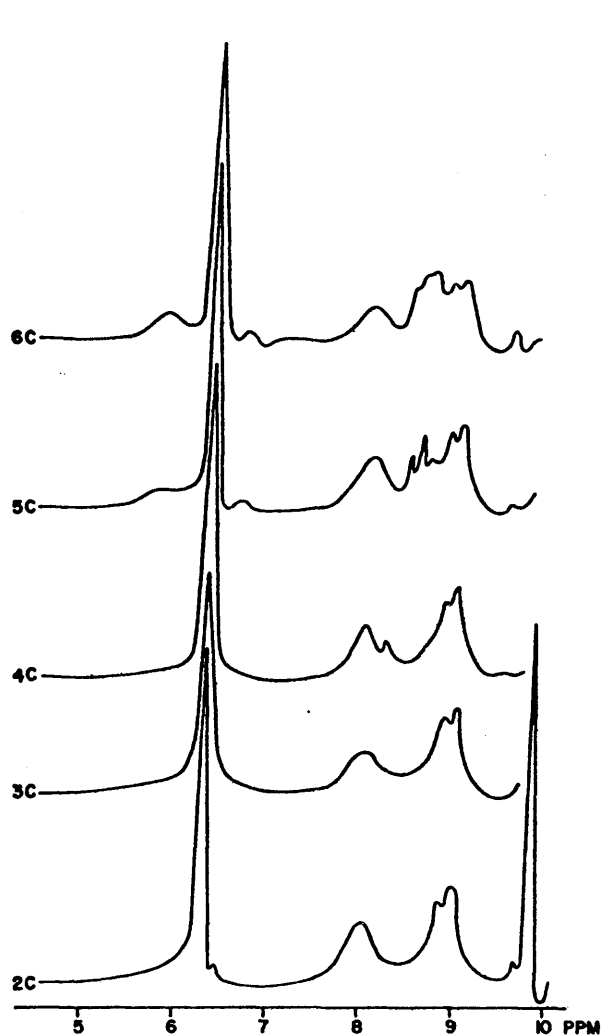


FIG. 4. ESPECTROS DE R.M.N. DE LOS COPOLIMEROS
DE MM-FE.

En la figura 4, se representan los espectros de R.M.N. de la serie de copolímeros de MM-FE en la que se eligieron las bandas a 7,6 - 8,5 y 5,7 - 6,2 P.P.M. como características del M.M. y F.E. respectivamente.

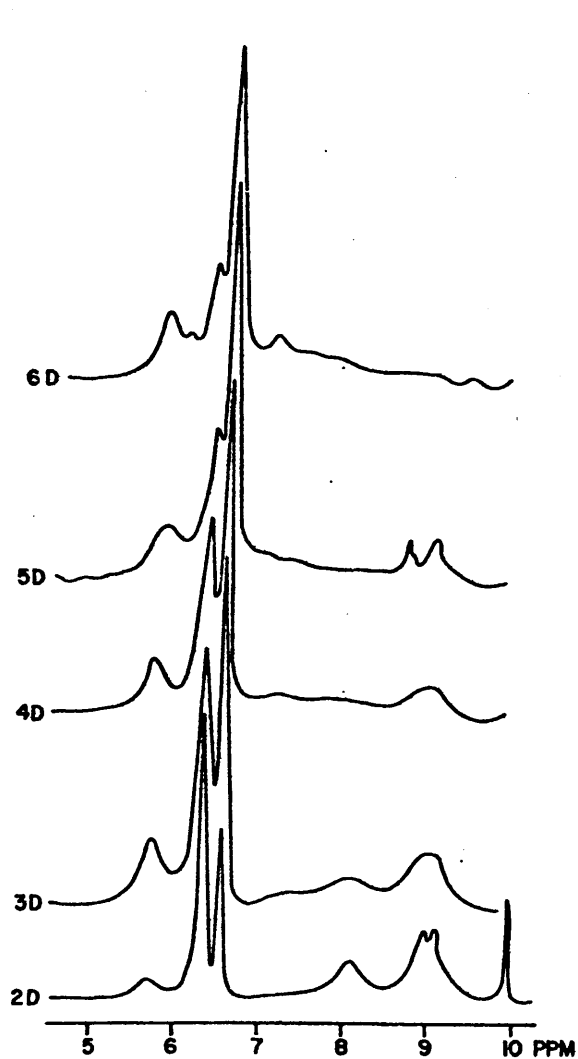


FIG. 5. ESPECTROS DE RMN DE LOS COPOLIMEROS DE
M.M - I.M.G.

En la figura 5 podemos observar la variación que sufren las bandas características a 7,8-8,5 y 5,5-5,9 PPM correspondientes al MM e IMG respectivamente a medida que as cendemos dentro de la serie.

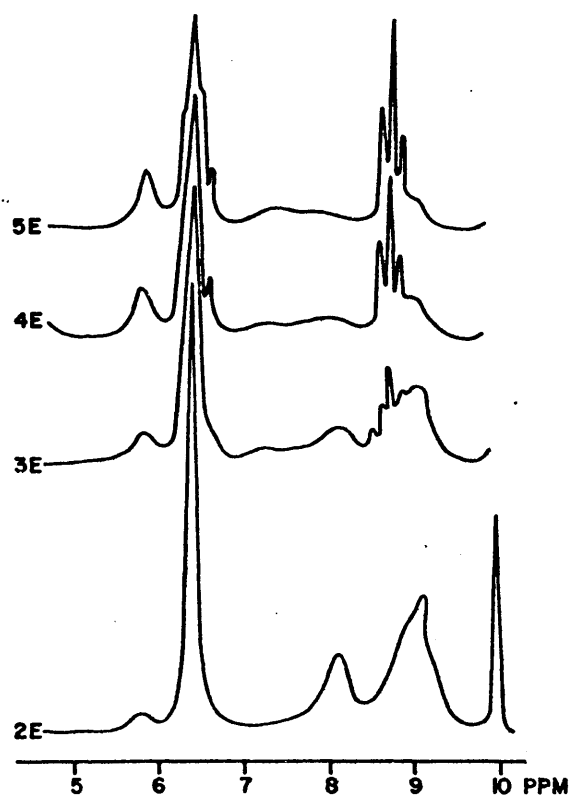


FIG. 6. ESPECTROS DE RMN DE LOS COPOLIMEROS DE MM - IEG.

En la fig. 6 se eligieron las bandas a 7,6-8,5 y 5,5-6 PPM como características del MM e IEG observándose como a medida que disminuye la primera aumenta la última.

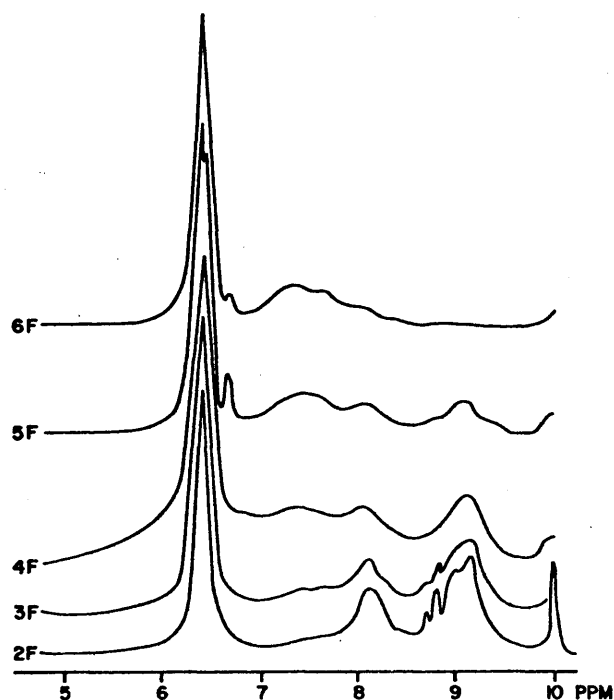


FIG. 7. ESPECTROS DE RMN DE LOS COPOLIMEROS DE
MM - IM.

En la fig. 7 se calcularon las composiciones molares de los distintos copolímeros a partir de la integración gráfica de las bandas a 8,6 - 9,6 y 7,8 - 8,6 PPM correspondientes al MM y la integral completa del espectro, teniendo en cuenta todos los protones presentes, tanto los debidos al M.M. como los del I.M.

De esta forma los errores son menores y por medio de sencillas ecuaciones matemáticas se hallan las composiciones molares de cada copolímero.

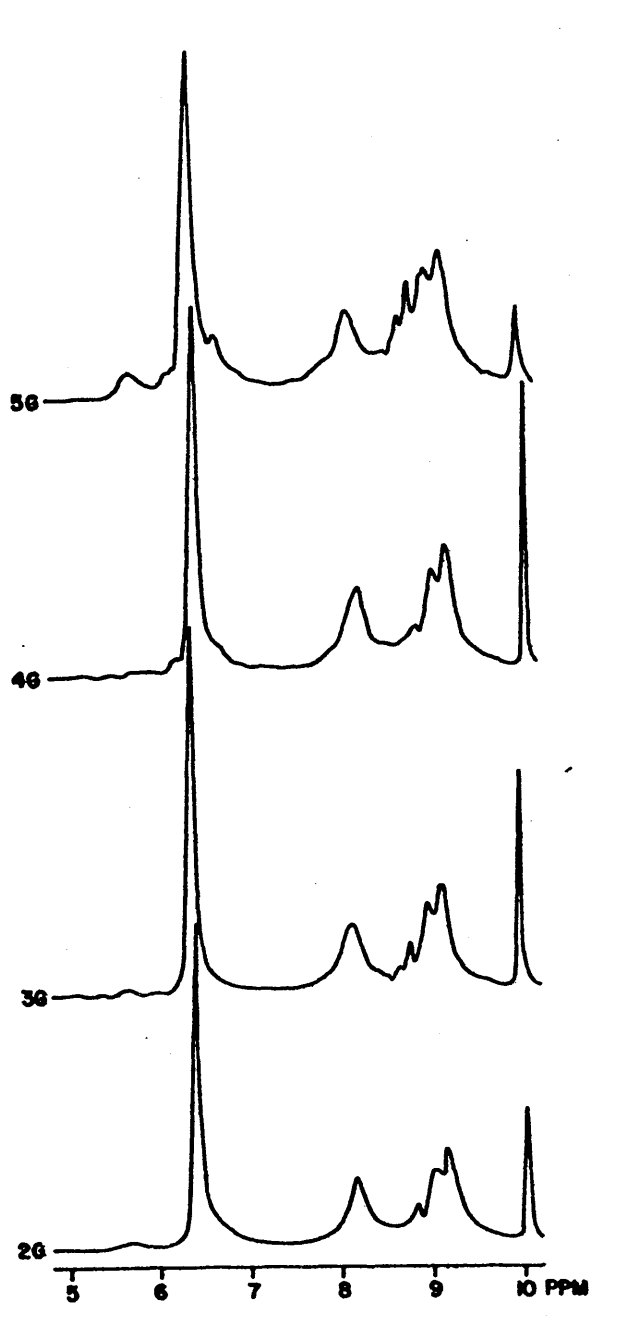


FIG. 8. ESPECTROS DE RMN DE LOS COPOLIMEROS DE
MM - MEG.

En la fig. 8 se eligieron las bandas a 7,8-8,5 y 5,5-6
PPM como características del MM y MEG respectivamente.

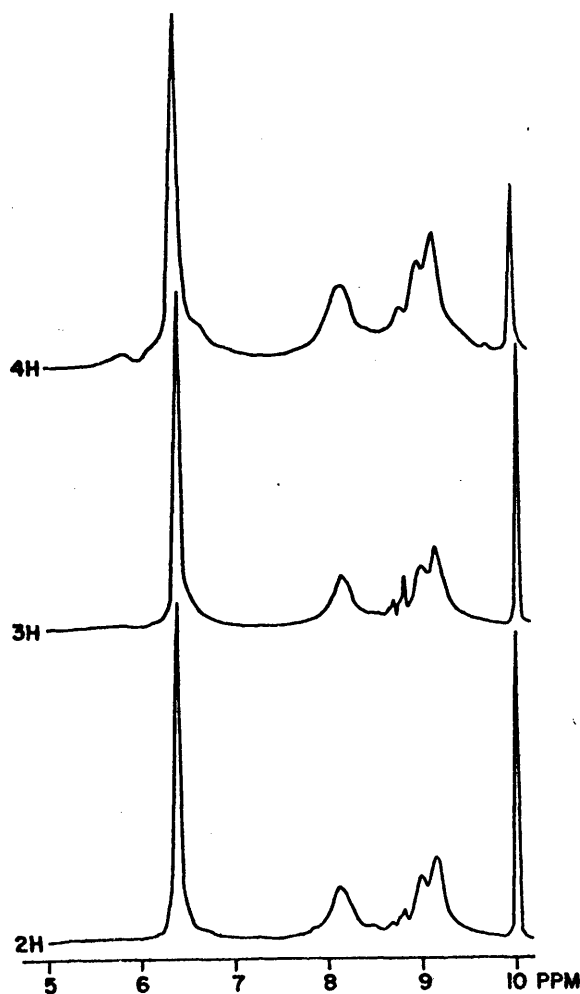


FIG. 9. ESPECTROS DE R.M.N. DE LOS COPOLIMEROS DE
MM - MEDG.

En la figura 9, al igual que en la figura 8, las diferencias entre los espectros de RMN de los distintos copolímeros son muy pequeñas, lo que nos indica el pequeño porcentaje molar de ester de ácido maléico que entra a formar parte de los copolímeros. Sin embargo podemos apreciar claramente la banda

a 5,5-6 PPM en los espectros ^5G y ^4H debida a los protones del $-\text{CH}_2-$ anexo al grupo ester de estos derivados de maléico.

Por integración gráfica de estos espectros y comparando - las bandas características del MM con la integral total del espectro se ha hallado las distintas composiciones molares - de estos copolímeros observándose por los resultados obtenidos que el error es mínimo.

Del estudio de los copolímeros por R.M.N. se han podido - hallar todas y cada una de las composiciones molares correspondientes a cada polímero que se representan en las Tablas IX, X y XI del apartado siguiente.

Según se comprobó por los resultados obtenidos, la R.M.N. ha sido el mejor método para analizar los copolímeros sintetizados.

3.3.3. Cálculo de las constantes de reactividad

A partir de los porcentajes molares de los comonómeros en los copolímeros se han calculado las relaciones que se dan en las Tablas IX, X y XI para hallar, según los métodos gráficos de Fineman y Ross, Lewis y Mayo, los parámetros de copolimerización o relaciones de reactividad r_1 y r_2 correspondientes a cada pareja de comonómeros.

T AA B L A IX

Cop. MM-FMG	M ₁	M ₂	F=M ₁ /M ₂	m ₁	m ₂	f=m ₁ /m ₂	f-1	F/f	F(f-1)/f	F ²	F ² /f	f/F ²	(f-1)/F
4 A	50	50	1	88,0	12,0	7,333	6,333	0,136	0,864	1	0,136	7,333	6,333
5 A	30	70	0,428	78,7	21,3	3,695	2,695	0,116	0,312	0,183	0,049	20,19	6,296
6 A	20	80	0,250	72,0	28,0	2,571	1,571	0,097	0,153	0,062	0,024	41,46	6,285
7 AA	10	90	0,111	62,9	37,1	1,695	0,695	0,065	0,045	0,012	0,007	141,2	6,265

Cop. MM-FEG

2 B	90	10	9	98,5	1,5	65,66	64,66	0,137	8,865	81	1,233	0,811	7,185
3 B	70	30	2,333	94,5	5,5	17,18	16,18	0,136	2,197	5,444	0,317	3,156	6,936
4 B	50	50	1	88,8	11,2	7,929	6,929	0,126	0,874	1	0,126	7,929	6,929
5 B	30	70	0,428	79,9	20,1	3,975	2,975	0,108	0,321	0,183	0,046	21,72	6,930
6 B	10	90	0,111	63,9	36,1	1,770	0,770	0,063	0,048	0,012	0,007	147,5	6,930

T A B L A X

Cop.	MM-IMG	M ₁	M ₂	F=M ₁ /M ₂	m ₁	m ₂	f=m ₁ /m ₂	f-1	F/f	F(f-1)/f	F ²	F ² /f	f/F ²	(f-1)/F
2	D	90	10	9,000	84,40	15,60	5,387	4,387	1,671	7,336	81,0	15,03	0,066	0,438
3	D	70	30	2,333	66,00	34,00	1,940	0,940	1,200	1,278	5,45	2,81	0,356	0,403
4	D	50	50	1,000	58,00	42,00	1,380	0,380	0,725	0,275	1,00	0,725	1,380	0,380
5	D	30	70	0,428	51,90	48,10	1,079	0,079	0,397	0,031	0,184	0,170	5,860	0,184
6	D	10	90	0,111	48,00	52,00	0,923	-0,077	0,120	-0,009	0,012	0,013	75,18	-0,083

Cop. MM-IEG

2	E	90	10	9,000	87,85	12,15	7,230	6,230	1,245	7,755	81,00	11,202	0,089	0,692
3	E	70	30	2,333	72,83	27,17	2,680	1,680	0,870	1,463	5,444	2,031	0,492	0,720
4	E	50	50	1,000	62,47	37,53	1,664	0,664	0,600	0,399	1,000	0,600	1,664	0,664
5	E	30	70	0,428	56,25	43,75	1,286	0,286	0,333	0,095	0,184	0,143	7,000	0,666
6	E	10	90	0,111	41,00	59,00	0,695	-0,305	0,160	-0,049	0,012	0,017	56,49	-2,746

Cop. MM-IM

2	F	80	20	4,000	88,00	12,00	7,333	6,333	0,545	3,454	16,00	2,182	0,458	1,583
3	F	60	40	1,500	73,00	27,00	2,704	1,704	0,555	0,945	2,250	0,832	1,202	1,136
4	F	40	60	0,666	60,00	40,00	1,500	0,500	0,444	0,222	0,444	0,296	3,374	0,750
5	F	20	80	0,250	39,00	61,00	0,639	-0,361	0,393	-0,141	0,062	0,098	10,228	-1,443

T A B L A X I

Cop. MM-MEG	M ₁	M ₂	F=M ₁ /M ₂	m ₁	m ₂	f=m ₁ /m ₂	f-1	F/f	F(f-1)/f	F ²	F ² /f	f/F ²	(f-1)/F
2 G	40	60	0,666	97,25	2,75	35,36	34,36	0,0188	0,646	0,444	0,013	79,58	51,50
3 G	30	70	0,428	95,8	4,2	22,81	21,81	0,0188	0,410	0,184	0,008	123,9	50,95
4 G	20	80	0,250	93,2	6,8	13,70	12,70	0,0182	0,231	0,062	0,004	219,2	50,82
5 G	10	90	0,111	86,9	13,1	6,634	5,634	0,0167	0,094	0,012	0,002	552,8	50,75

Cop. MM-MEDG

2 H	40	60	0,666	96,1	3,9	24,64	23,64	0,0270	0,638	0,444	0,018	55,50	35,46
3 H	30	70	0,428	94,1	5,9	15,95	14,95	0,0268	0,400	0,184	0,011	86,68	34,93
4 H	20	80	0,250	90,65	9,35	9,695	8,695	0,0257	0,223	0,062	0,006	156,3	34,78

Representando en un sistema de coordenadas $F(f-1)/f$ frente a F^2/f se obtuvo una serie de rectas que cortan al eje de abscisas en un punto cuyo valor nos da $-r_2$ y cuya pendiente es r_1 , según el método gráfico de Fineman y Ross. En las figuras 10, 11 y 14 se representan las gráficas de cada uno de estos sistemas.

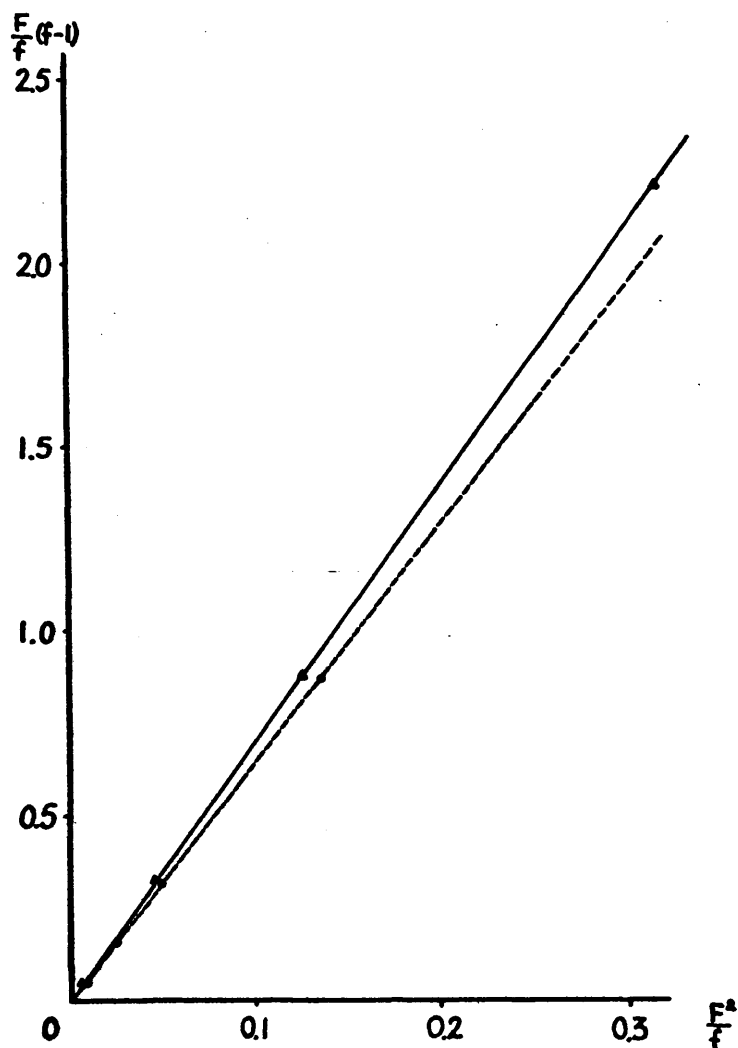


FIG. 10. Cálculo de las relaciones de reactividad por el método gráfico de Fineman y Ross.

----- MM - FMG
 ————— MM - FEG

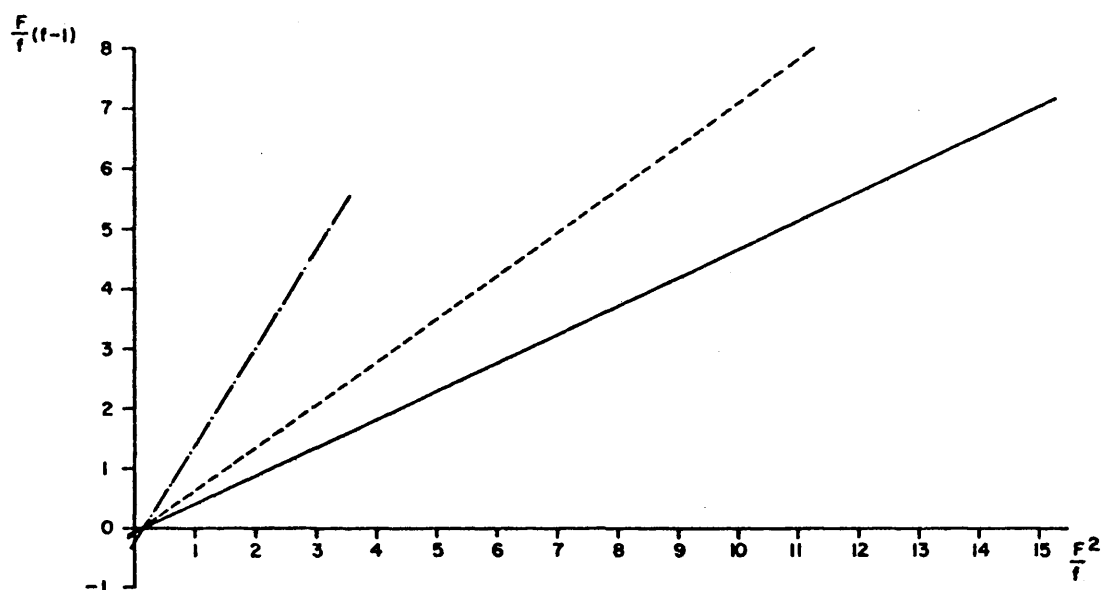


FIG. 11. Cálculo de las relaciones de reactividad por el método gráfico de Fineman y Ross.

-.-.-.- MM - IM
 -.-.-.- MM - IEG
 ————— MM - IMG

T A B L A X I I

Constantes de Reactividad

<u>Monómero 1</u>	<u>Monómero 2</u>	<u>r₁</u>	<u>r₂</u>	
MM	Fumarato de Etilo	2,1	0,05	(48)
" "	Fumarato de Metoxiglicol	6,23	0,001	
" "	Fumarato de Etoxiglicol	7,0	0,001	
" "	Itaconato de Metilo	1,3	0,3	(49)
		1,6	0,3	
" "	Itaconato de Metoxiglicol	0,42	0,035	
" "	Itaconato de Etoxiglicol	0,755	0,058	
" "	Maleato de Etilo	20	0	(50)
" "	Maleato de Etoxiglicol	53	0,001	
" "	Maleato de Etoxidiglicol	35	0,001	

Con objeto de contrastar los valores anteriormente obtenidos por el método de Fineman y Ross, se han hecho también sus cálculos por el método gráfico de las rectas, al que se hace alusión en la parte experimental. Los valores obtenidos para los casos del Metacrilato de Metilo con los Itaconatos de Metoxi y Etoxiglicol se reunen en la siguiente Tabla (Tabla XIII), que nos ha permitido construir las rectas correspondientes como se puede ver en las figuras 12 y 13 que a continuación se exponen. A partir de dichas gráficas hemos podido obtener los parámetros de copolimerización según el método de Lewis y Mayo para dichas parejas de comonómeros cuya aproximación con los valores obtenidos por el otro método ha sido patente, los errores han sido pequeños, lo que ha confirmado la exactitud de los parámetros obtenidos.

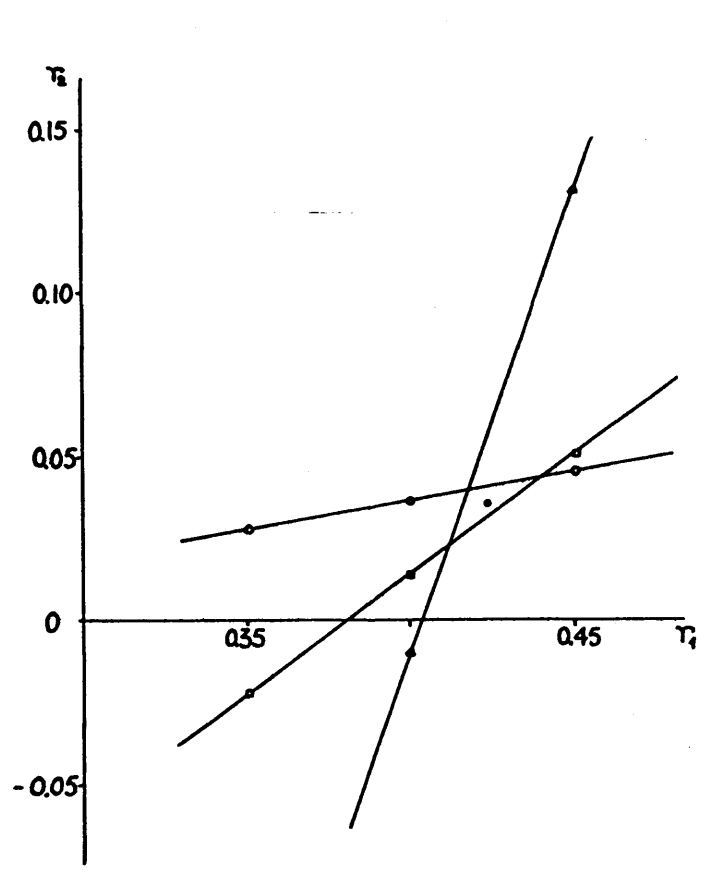


FIG. 12. Determinación gráfica de los parámetros de copolimerización según el método de Lewis y Mayo para el -

T A B L A XIII

Cop. Nr.	3 D	4 D	5 D	3 E	4 E	6 E
M_1	70	50	30	70	50	10
M_2	30	50	70	30	50	90
$F=M_1/M_2$	2,333	1	0,428	2,333	1	0,111
m_1	66	58	51,9	72,83	62,47	41
m_2	34	42	48,1	27,17	37,53	59
m_2/m_1	0,5152	0,7241	0,9268	0,3731	0,6008	1,4390
r_{11}	0,45	0,45	0,45	0,85	0,85	0,85
r_{12}	0,40	0,40	0,40	0,80	0,80	0,80
r_{13}	0,35	0,35	0,35	0,75	0,75	0,75
r_{11}^F	1,05	0,45	0,1926	1,9833	0,85	0,0944
r_{12}^F	0,9333	0,40	0,1712	1,8666	0,80	0,0889
r_{13}^F	0,8167	0,35	0,1498	1,75	0,75	0,0833
r_{21}	0,1311	0,0499	0,0451	0,2639	0,1115	0,0639
r_{22}	-0,0093	0,0137	0,0366	0,1622	0,0814	0,0630
r_{23}	-0,1493	-0,0225	0,0281	0,0607	0,0514	0,0621

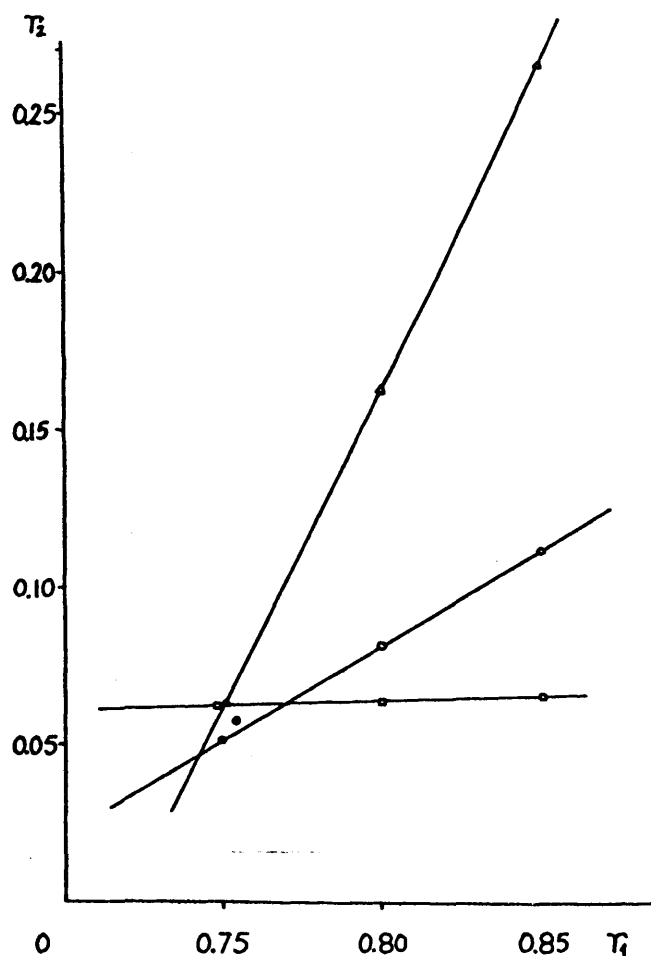


FIG. 13. Determinación gráfica de los parámetros de copolimerización según el método de Lewis y Mayo para el sistema MM - IEG.

A la vista de los resultados obtenidos del cálculo de las constantes de reactividad por el método de Fineman y Ross ó Lewis y Mayo que se representan en la Tabla XII, podemos observar, como era de esperar, los bajos valores de las constantes de los derivados de los ácidos maléico y fumárico con respecto

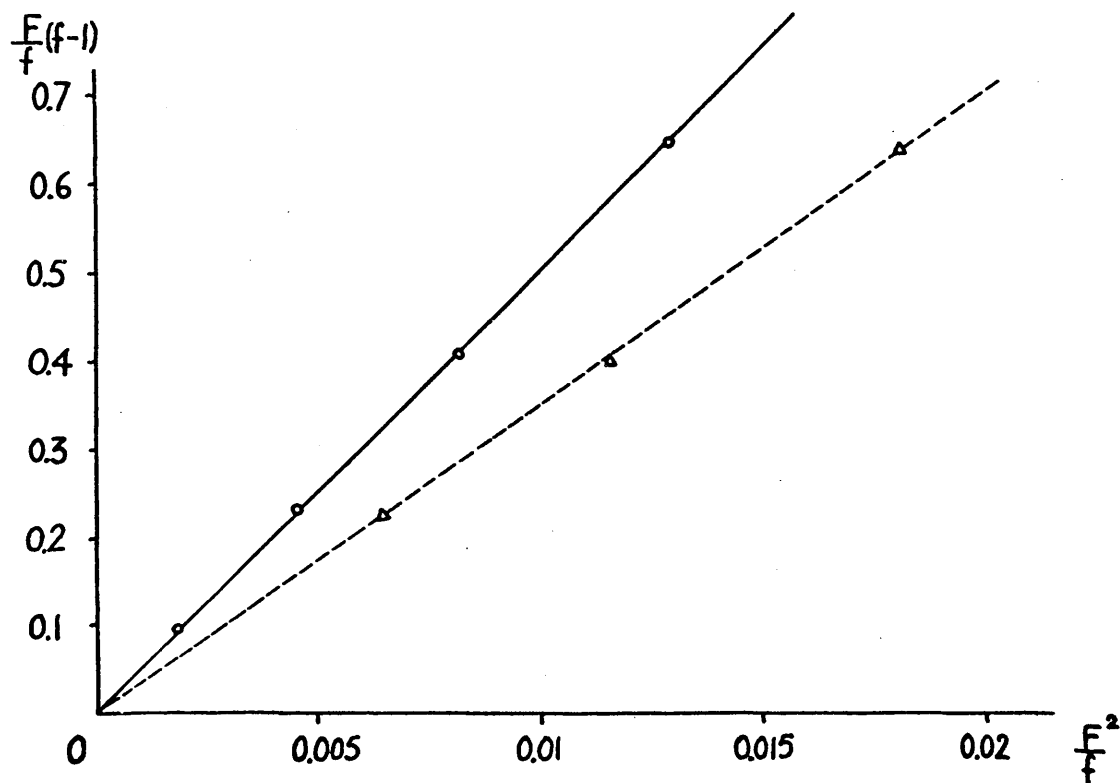


FIG. 14. Cálculo de las constantes de reactividad por el método gráfico de Fineman y Ross.

— MM - MEG
 - - - - - MM - MEDG

al Metacrilato de Metilo. Por otra parte los valores comparativamente más elevado de los itaconatos concuerdan con los obtenidos por otros autores para compuestos de la misma familia.

En el caso de los maleatos y fumaratos con grupos etilénicos 1,2 disustituidos, su baja constante de reactividad indica una muy baja tendencia a adicionarse consigo mismo, sin embargo, en muchos casos, tal como el que estamos tratando, es tos monómeros son atacados rápidamente por radicales libres de comonómeros menos sustituidos, como es el metacrilato de metilo. De todo ello se deduce que estos compuestos de tipo etilénico 1,2 disustituidos son enormemente difíciles de homopolimerizar, tal como se demostró en la primera parte de es ta memoria pero copolimerizan perfectamente con comonómeros de tipo acrílico-vinílico. Por otra parte, al ser los productos de sus constantes de reactividad $r_1 \cdot r_2 \ll 1$ nos indica la gran tendencia a la obtención de copolímeros alternantes que los derivados esteres de estos ácidos presentan en su copolimerización con metacrilato de metilo.

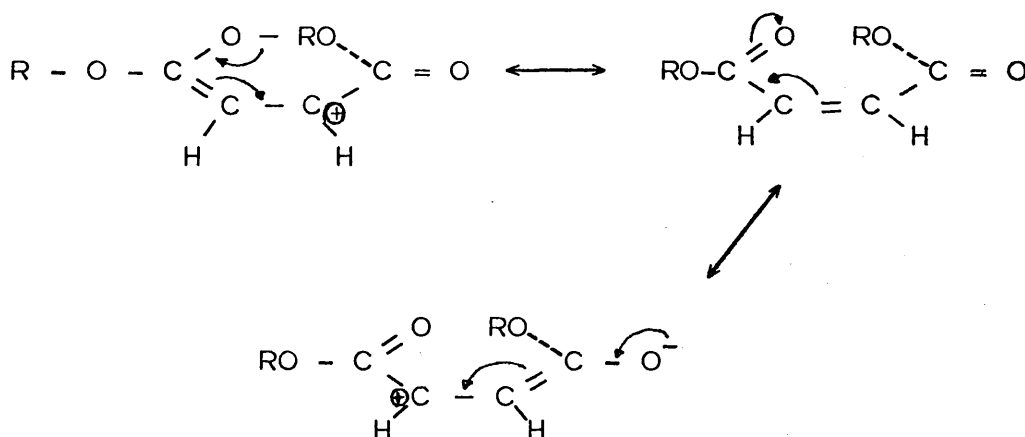
Esta marcada tendencia a la alternancia que depende esencialmente de la facilidad de los monómeros a intercambiar elec trones durante la polimerización ha sido también puesta de ma nifiesto en los estudios de Tong y Kenion (51).

Los derivados de estos ácidos isoméricos, de la misma composición y con el enlace etilénico activado por la presencia de los grupos carbonílicos adyacentes presentan la particularidad, como puede observarse en la Tabla XII, de que posean diferente reactividad durante la polimerización.

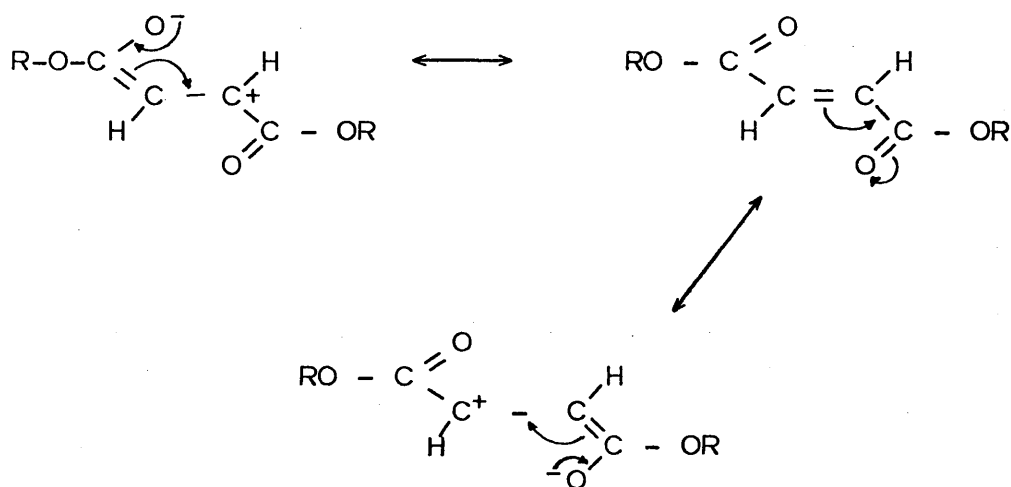
En el estudio comparativo de las reactividades de los fu-

maratos y maleatos de alquilo, Lewis y Mayo observaron que la forma "trans" es seis a veinte veces más reactiva al radical vinilo que su forma "cis" (52) debido a la posibilidad de formación de un complejo activado intermedio entre el monómero y el radical libre que a su vez da origen a un nuevo radical.

Esto se debe a que los sustituyentes esteres en maleatos de dialquilo no pueden ser coplanares debido a impedimentos estéricos (53).

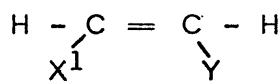
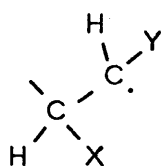


Por otra parte los fumaratos de dialquilo pueden existir en una conformación coplanar requiriéndose por ello mucha menor energía para atacar el doble enlace de los fumaratos que el de los maleatos.

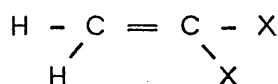
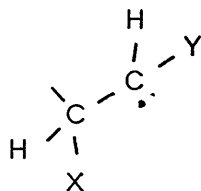


En el caso de los derivados del ácido itacónico, a semejanza de los compuestos de tipo etilenico 1,1 disustituídos, los valores obtenidos de los parámetros de copolimerización, indican una mayor reactividad con respecto a los derivados del maléico y fumárico como consecuencia de los diferentes efectos estéricos.

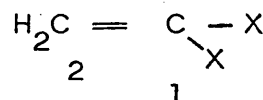
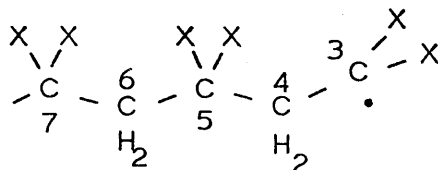
En el caso de los ácidos maléico y fumárico, con grupos etileno 1,2 disustituídos se puede observar una menor constante de velocidad para la reacción de adición consigo mismo tal como se demostró en el caso de la homopolimerización ya comentada. Esta baja constante de velocidad de autopropagación se atribuye a interferencias estéricas entre los sustituyentes X y X¹.



A pesar de ello estos compuestos, copolimerizan realmente con monómeros acrílicos puesto que las interferencias estéricas que se producen son menores que en la homopolimerización, tal como se muestra en la figura siguiente:



En el caso de los derivados del ácido itacónico con grupos etilénicos 1,1 disustituidos, al formarse una unión entre los átomos de carbono 2 y 3 de la siguiente figura, los sustituyentes del átomo de carbono 3 no interfieren en la formación de esta unión pero sí ejercen una parcial interferencia con los sustituyentes del carbono 5, interferencias que son más pronunciadas en la estructura final que en el estado de transición comentado y con ello se consiguen bajos valores de polimerización y mayores velocidades de despolimerización.



De las Tablas también se deduce que los valores de las relaciones de reactividad para los derivados del itacónico

indican una tendencia a la alternancia que en este caso es -
patente, ya que el Metacrilato de Metilo produce radicales -
estabilizados por resonancia a diferencia de lo que ocurría
con otros monómeros, tales como el Acetato de vinilo o Cloruro de vinilo, donde los valores encontrados en la bibliografía indican una menor tendencia de estos a la alternancia.(54).

3.3.4. Valores de Q y e

T A B L A XIV

	<u>Q</u>	<u>e</u>	
Fumarato de Etilo	0,61	1,25	(55)
Fumarato de Metoxiglicol	0,29	2,65	
Fumarato de Etoxiglicol	0,26	2,63	
Itaconato de Metilo	1,03	1,34	(55)
Itaconato de Metoxiglicol	4,00	2,45	
Itaconato de Etoxiglicol	1,99	2,17	
Maleato de Etilo	0,059	1,49	(55)
Maleato de Etoxiglicol	0,035	2,69	
Maleato de Etoxidiglicol	0,044	2,23	

A partir de las ecuaciones desarrolladas por Alfrey y Price, se calcularon los valores de Q y e correspondientes a cada monómero y con referencia al Metacrilato de Metilo para el cual se tomó $Q = 0,74$ y $e = 0,4$; valores dados por la bibliografía (55).

Los valores de e , como puede verse en la Tabla, son positivos como corresponde a aquellos monómeros que tienen grupos aceptores de electrones. En general, a medida que el número de átomos de la cadena del ester aumenta, tienden a disminuir los valores de e , sin embargo los resultados anómalos que hemos encontrado con respecto a las series de copolímeros de los derivados de estos tres ácidos que tratamos, lo atribuimos a la presencia de los grupos éteres que influyen sobre la densidad electrónica del doble enlace.

Con estos resultados se puede deducir que la acción aceptora de electrones del grupo carbonilo sobre el doble enlace disminuye con la acción donadora del resto alquilico cada vez mayor a medida que aumenta el número de átomos de carbono, al mismo tiempo hay que considerar el doble efecto que el grupo éter ejerce sobre los átomos de carbono vecinos, efecto que deberá transmitirse a la influencia que el grupo carbonilo ejerce sobre el doble enlace.

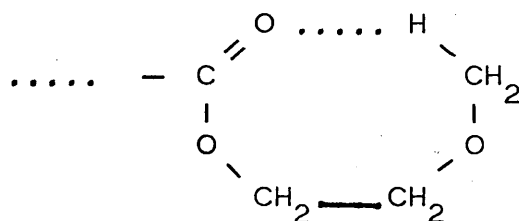
En el caso de los valores de Q , que nos dan una medida relativa de la reactividad del doble enlace, observamos que, efectivamente se cumple que los itaconatos tienen una reactividad superior a los fumaratos y estos últimos superior a los maleatos debido a que la estructura de los itaconatos es de tipo olefínica 1,1 disustituida, donde la conjugación del doble enlace con el grupo carbonilo produce la reactividad

de estos compuestos a la polimerización semejante a la del ácido metacrílico pues el segundo grupo carboxílico, por su unión con el grupo metileno, tiene una influencia muy pequeña sobre el doble enlace. Este efecto, hasta aquí comentado, se vé compensado en el caso de los derivados del maléico y fumárico por la presencia de dos grupos carboxilos en el doble enlace 1,2 disustituido de estos compuestos, que producen un equilibrio de la influencia como aceptores de electrones de los grupos carbonilos, siendo esta la causa de la menor reactividad del doble enlace.

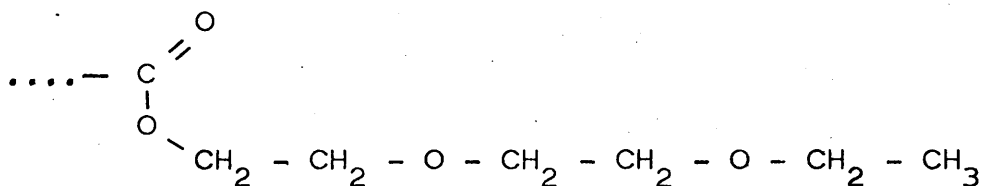
Las diferencia existentes de los valores de Q entre estos dos grupos de derivados (maleatos y fumaratos) se deben asimismo a los efectos estéricos comentados en el anterior apartado.

Ahora bien, dentro del grupo de los itaconatos donde el valor de Q debería aumentar con la longitud de la cadena alquídica, sin embargo, como puede observarse en la Tabla XIV no existe ninguna relación a este respecto ya que en el caso del itaconato de metoxietilenglicol el valor obtenido es muy superior al orden que se esperaba. Esto puede ser debido a la acción del grupo carbonilo del ester con el grupo $-CH_3$ del resto alquídico conduciendo a la formación de un ciclo a través de un puente de hidrógeno, ya que estos están con un exceso de carga positiva debido al desplazamiento electrónico producido

por el átomo de oxígeno contiguo, dando origen así a una mayor estabilización por resonancia.



Observando los modelos moleculares, la posibilidad de este puente de hidrógeno es mayor en el itaconato de metoxiglicol disminuyendo ésta a medida que crece la longitud de la cadena lateral por la dificultad que supone la formación de un ciclo de más eslabones.



3.3.5. Diagramas de Copolimerización

Conocidas las fracciones molares de los monómeros en la mezcla inicial y en los copolímeros, representando gráficamente estos valores, hemos obtenido los diagramas de copolimerización correspondientes a estas parejas de monómeros que se reúnen en las figuras XV, XVI y XVII.

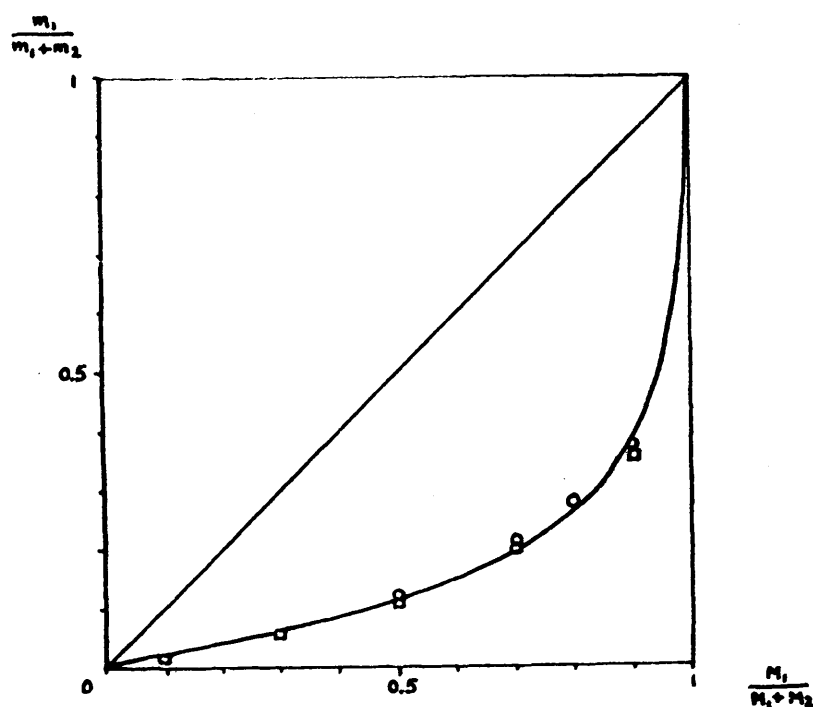


FIG. 15. Diagramas de copolimerización de los ésteres de Fumárico con Metacrilato de Metilo.

○ Cop. MM - FMG

□ Cop. MM - FEG

En la fig. 15 se representan los diagramas de copolimerización de los ésteres del ácido fumárico con metacrilato de metilo, en los que $r_1 > 1$ y $r_2 < 1$, es decir, uno de los monómeros, en este caso Metacrilato de Metilo, tiende a reaccionar más fácilmente con el radical de su misma especie, mientras que el otro monómero, éster del ácido fumárico, lo hace más fácilmente con el radical originado por el Metacrilato de Metilo.

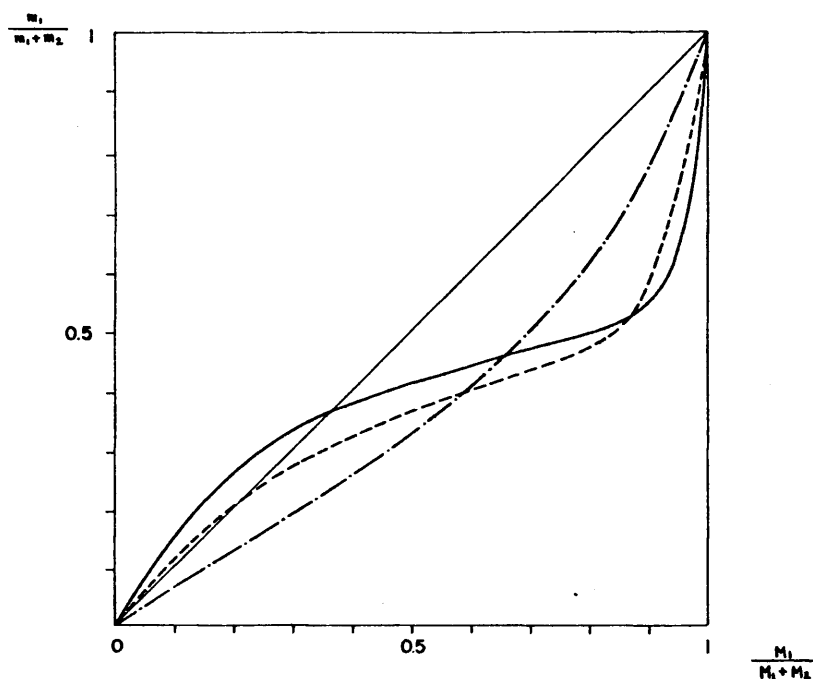


FIG. 16. Diagramas de copolimerización de los esteres del itacónico con Metacrilato de Metilo.

- Cop. MM - Itaconato de Metilo
- Cop. MM - Itaconato de Metoxiglicol
- Cop. MM - Itaconato de Etoxiglicol

De aquí podemos deducir que el copolímero será más rico en el componente de mayor reactividad dando origen a una macromolécula en la que se encuentran secuencias de moléculas de metacrilato de metilo alternadas con moléculas procedentes del ester de fumárico.

El hecho de que el producto de $r_1 r_2 < 1$, sea menor que la unidad, este caso corresponde a una tendencia progresiva hacia la alternancia, siendo mayor ésta cuanto menor sea el producto de sus relaciones de reactividad aproximándose a -

cero, lo cual nos indica que los radicales tienen mayor capacidad de reacción con el del otro monómero.

Lo mismo se puede atribuir a los polímeros de los derivados del maléico cuyos diagramas son prácticamente semejantes (fig. 17) deduciéndose que la composición del copolímero es distinta de la que posee la mezcla de monómeros.

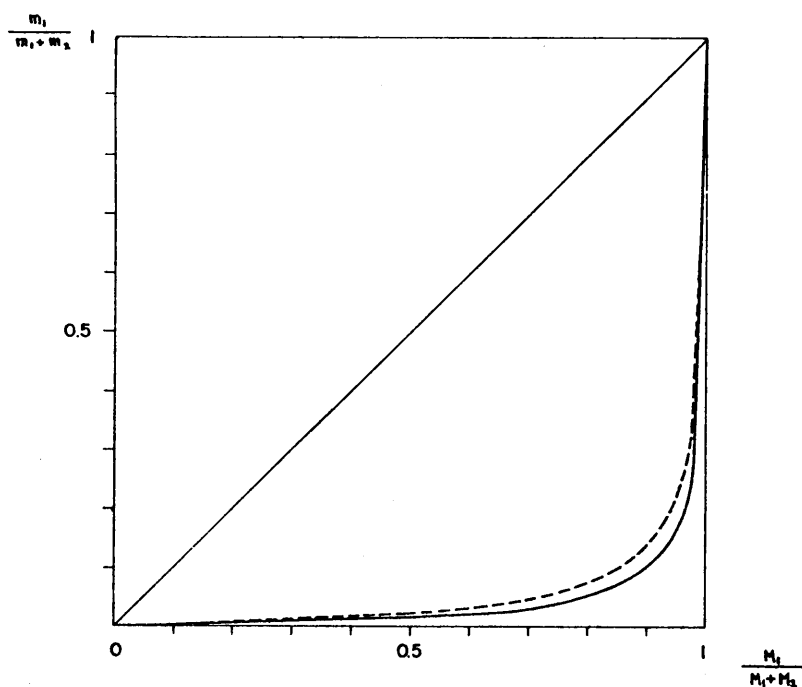


FIG. 17. Diagramas de copolimerización de los esteres de maléico con metacrilato de metilo.

———— Cop. MM - MEG
 - - - - - Cop. MM - MEDG

Para los derivados del ácido itacónico también se observa

una tendencia progresiva hacia la alternancia, siendo menor ésta en el caso del itaconato de metilo.

En la fig. 16, donde se representan los diagramas de copolimerización de los distintos itaconatos con metacrilato de metilo, se puede observar como para valores de $r_1 < 1$, la curva de composición de copolímeros corta la recta $M_1 = m_1$. En el punto de intersección, ambas composiciones instantáneas del copolímero y de la mezcla de monómeros son iguales, es decir, se trata de una copolimerización azeotrópica lo cual nos indica que a intervalos relativamente grandes de M_1 la composición del copolímero apenas varía, lo que industrialmente concede gran importancia a este tipo de monómeros.

3.3.6. Viscosidades de los copolímeros

Las medidas viscosimétricas han sido realizadas en benceno a 25°C y los resultados obtenidos vienen representados en las figuras 18 a 25, reuniéndose los valores en la Tabla XV para su mejor comparación frente al porcentaje molar de ester en el copolímero.

A la vista de los resultados obtenidos se deduce que en cada sistema a medida que aumenta el contenido de derivado ester de los ácidos fumárico, itacónico y maléico disminuyen sensiblemente las viscosidades intrínsecas. También se puede observar que la copolimerización conduce en todos los casos a

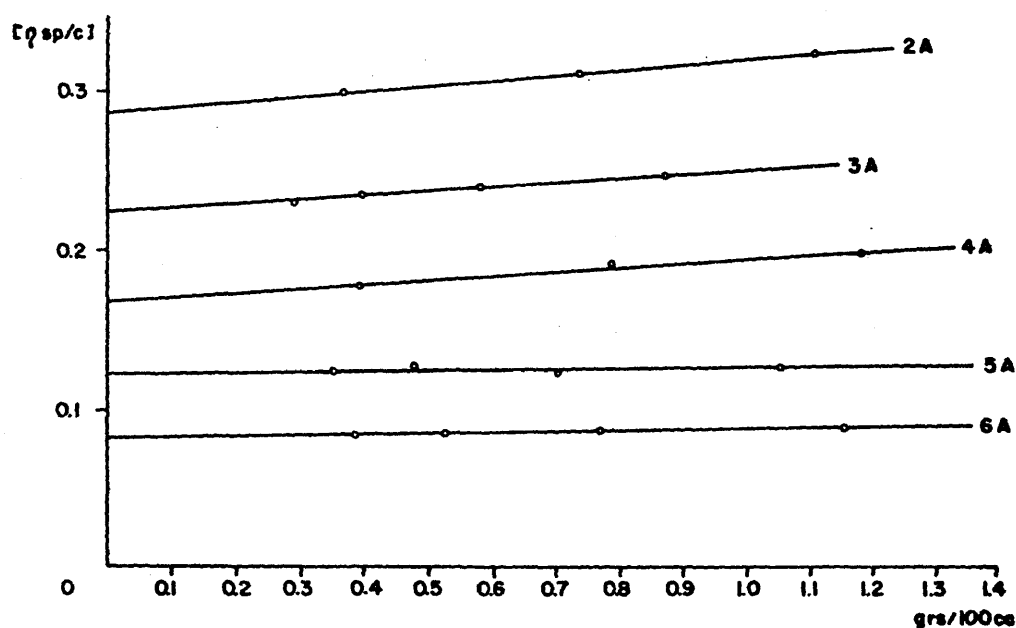


FIG. 18. MEDIDAS VISCOSIMETRICAS DE LOS COPOLIMEROS DE MM - FMG.

productos de más baja viscosidad que el homopolímero de metacrilato de metilo.

En el caso de la copolimerización de los esteres del ácido itacónico esta disminución de viscosidad puede atribuirse a una reacción de transferencia de cadena con el monómero ester del ácido itacónico según el siguiente esquema:

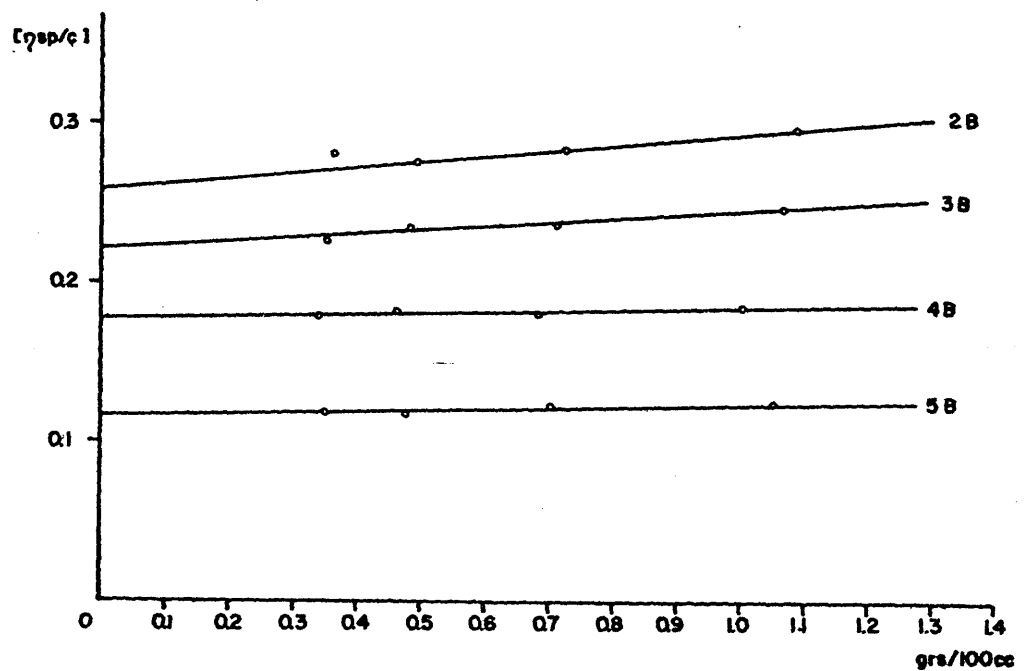
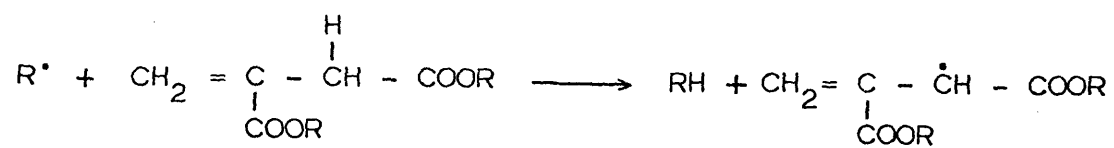


FIG. 19. MEDIDAS VISCOSIMETRICAS DE LOS COPOLIMEROS DE MM - FEG.

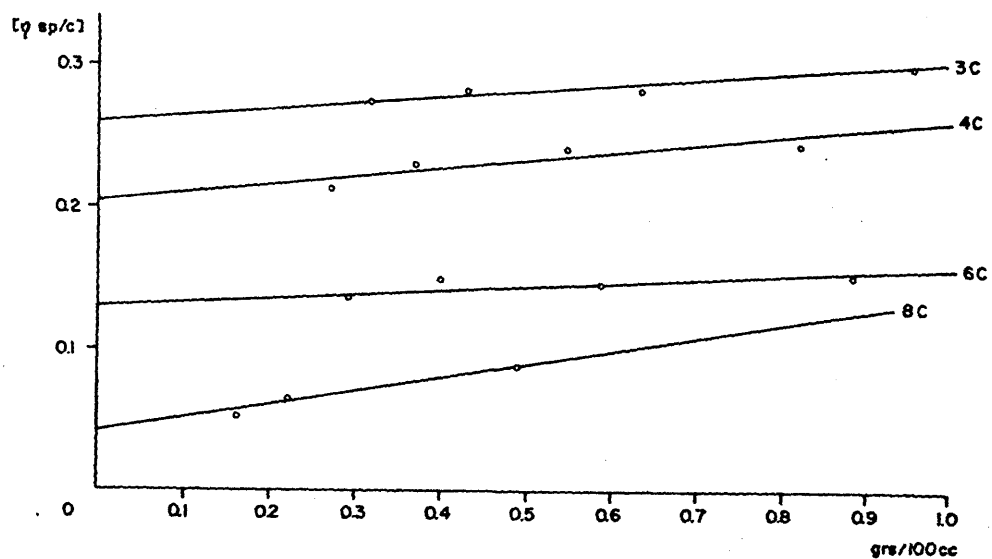


FIG. 20. MEDIDAS VISCOSIMETRICAS DE LOS COPOLIMEROS DE MM - FE.

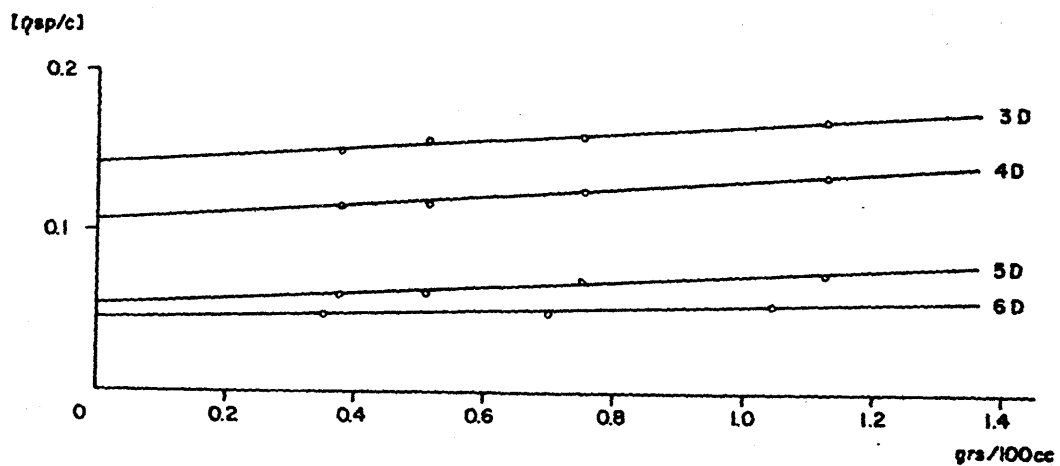


FIG. 21. MEDIDAS VISCOSIMETRICAS DE LOS COPOLIMEROS DE MM - IMG.

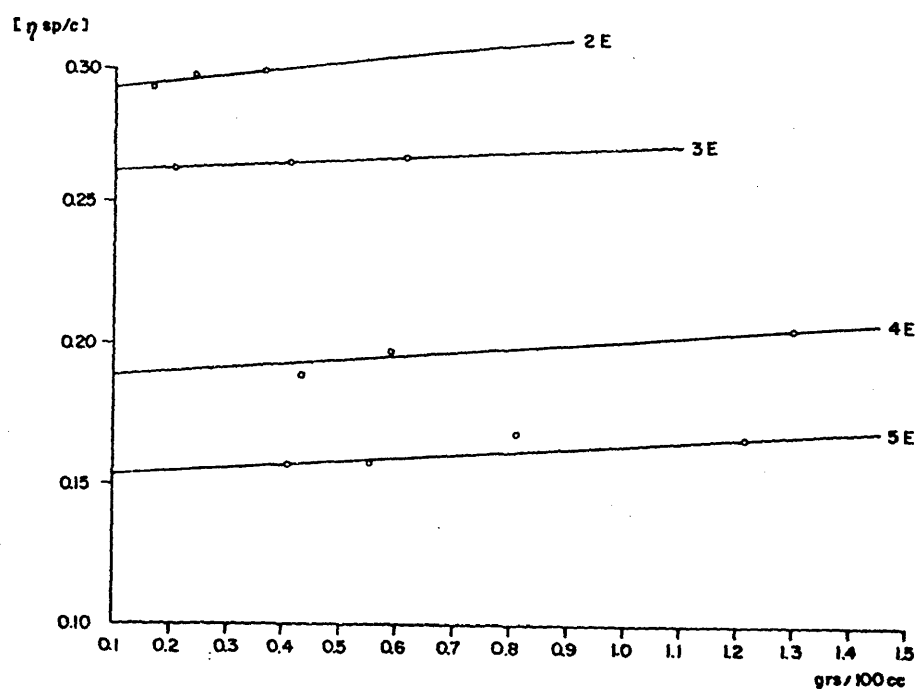


FIG. 22. MEDIDAS VISCOSIMETRICAS DE LOS COPOLIMEROS DE MM - IEG.

También se observa a la vista de las gráficas, que los copolímeros de los derivados esterés con resto alquíldico - mayor, generalmente tienen mayores viscosidades pudiéndose atribuir al hecho de que la longitud del grupo ester puede disminuir la actividad de transferencia como consecuencia de impedimentos estéricos, como se apuntó ya en el primer capítulo de este trabajo.

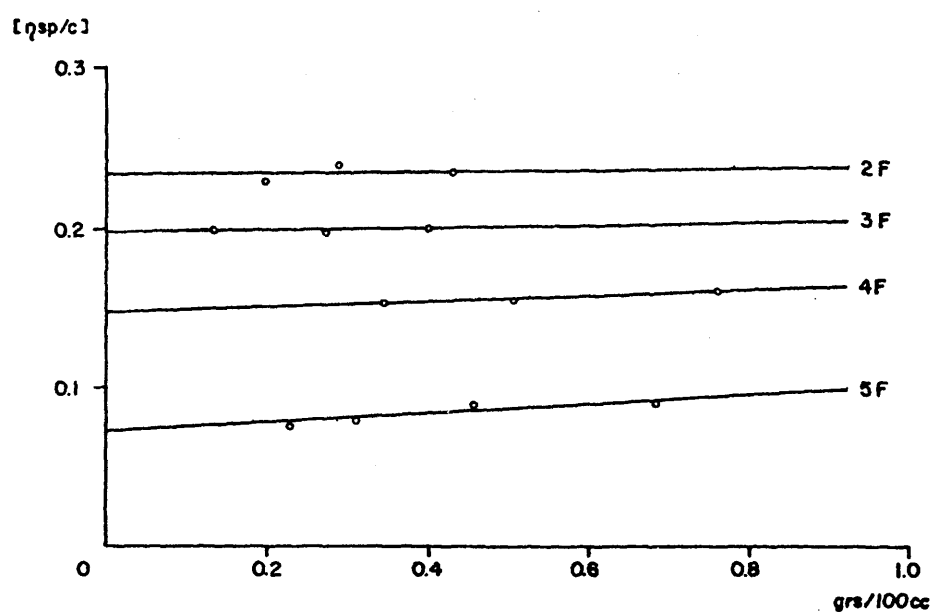


FIG. 23. MEDIDAS VISCOSIMETRICAS DE LOS COPOLIMEROS DE MM-IM.

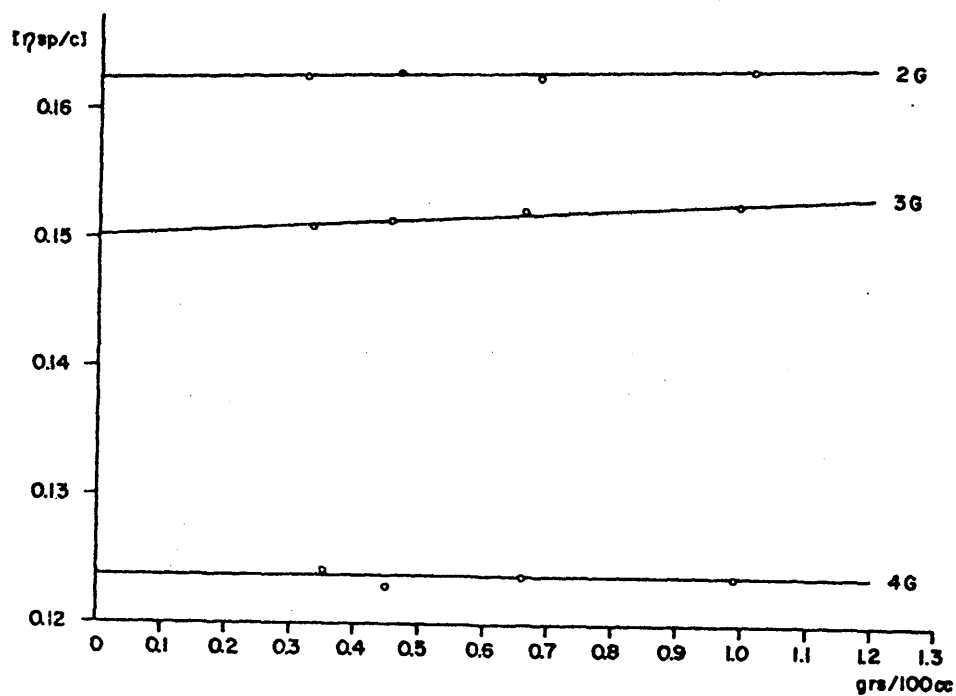


FIG. 24. MEDIDAS VISCOSIMETRICAS DE LOS COPOLIMEROS DE MM-MEG.

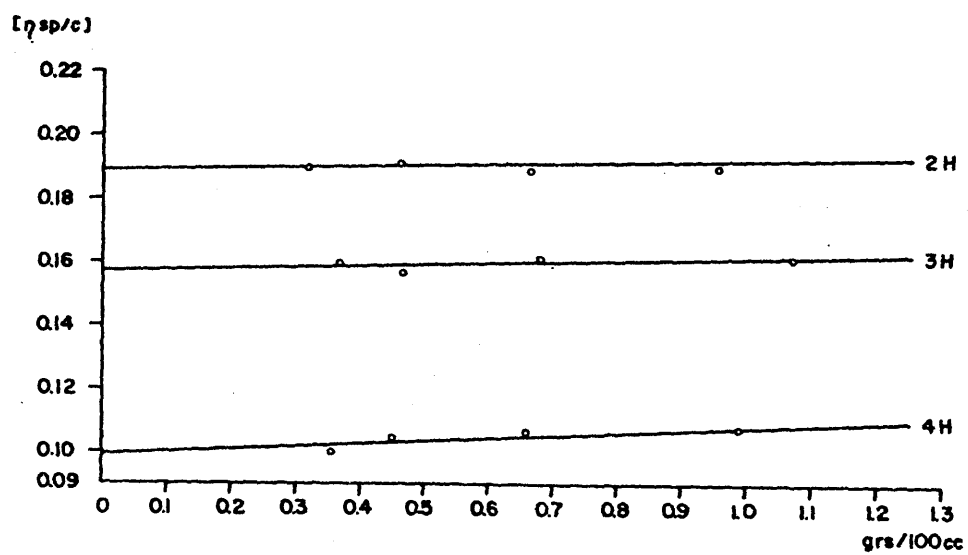


FIG. 25. MEDIDAS VISCOSIMETRICAS DE LOS
COPOLIMEROS DE MM - MEDG.

T A B L A XV

<u>Cop. MM - FMG</u>	<u>% Mol. ester en copolím.</u>	<u>[η] del copolím.</u>
2 A	2,0	0,286
3 A	7,0	0,224
4 A	12,0	0,167
5 A	21,3	0,122
6 A	28,0	0,081
 <u>Cop. MM - FEG</u>		
2 B	1,5	0,258
3 B	5,5	0,220
4 B	11,2	0,177
5 B	20,1	0,116
 <u>Cop. MM - IMG</u>		
3 D	34,0	0,142
4 D	42,0	0,106
5 D	48,1	0,054
6 D	52,0	0,046
 <u>Cop. MM - IEG</u>		
2 E	12,15	0,290
3 E	27,17	0,260
4 E	37,53	0,188
5 E	43,75	0,153

T A B L A X V

(continuación)

<u>Cop. MM - IM</u>	<u>% Mol. ester en copolím.</u>	<u>[η] del copolím.</u>
2 F	12,0	0,234
3 F	27,0	0,197
4 F	40,0	0,147
5 F	61,0	0,073
 <u>Cop. MM - MEG</u>		
2 G	2,75	0,162
3 G	4,2	0,150
4 G	6,8	0,123
5 G	13, 1	---
 <u>Cop. MM - MEDG</u>		
2 H	3,9	0,189
3 H	5,9	0,157
4 H	9,35	0,099

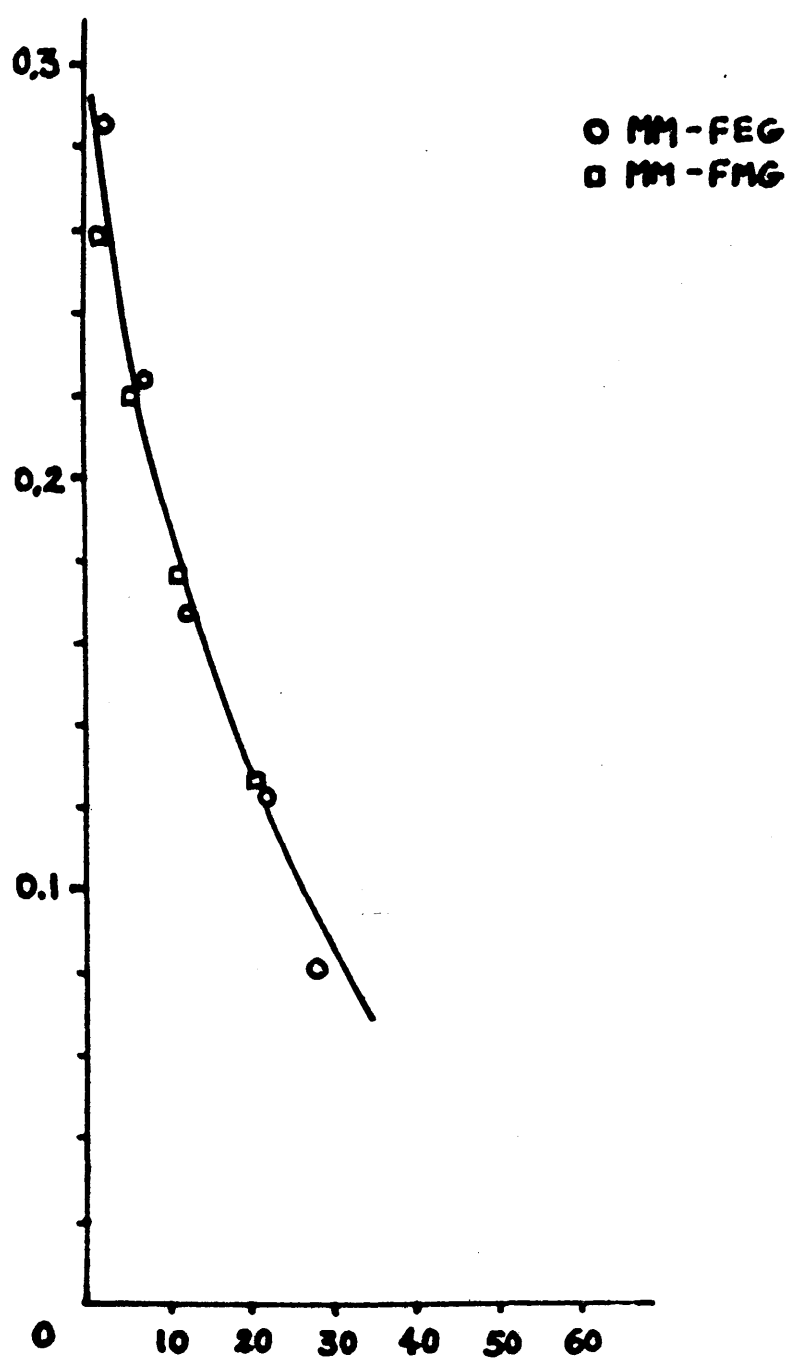


FIG. 26. VARIACION DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA
FRETE AL PORCENTAJE MOLAR DE ESTER EN
COPOLIMERO.

En las figuras 26, 27 y 28 se representan las viscosidades intrínsecas de los copolímeros frente al % molar de ester presente en estos.

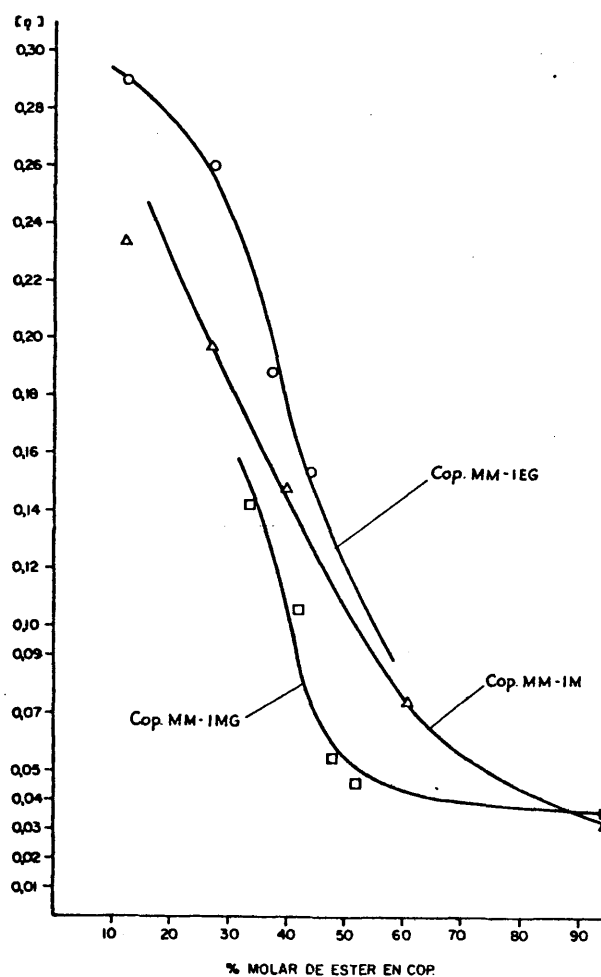


FIG. 27. VARIACION DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA
FRETE AL PORCENTAJE MOLAR DE ESTER EN
COPOLIMERO.

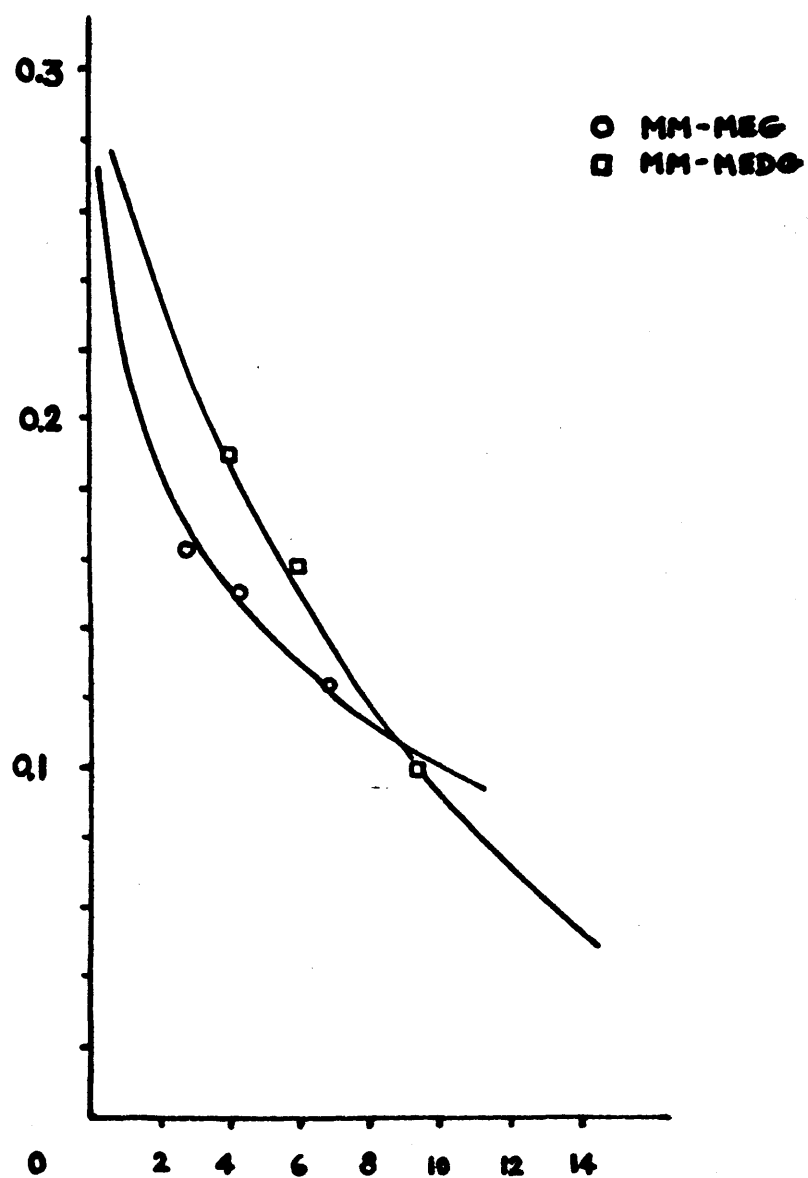


FIG. 28. VARIACION DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA
FRENTA AL PORCENTAJE MOLAR DE ESTER EN
COPOLIMERO.

La disminución de la viscosidad intrínseca frente al porcentaje molar de ester presente en el copolímero es más pronunciada en el caso de los derivados de los ácidos maléico y fumárico, siguiendo los distintos ésteres de estos últimos una línea similar. Asimismo, se puede observar como los derivados con resto alquíldico mayor, generalmente tienen mayores viscosidades lo cual no es de extrañar si tenemos en cuenta la magnitud de la cadena lateral, que puede influir en la viscosidad, aumentando ésta.

3.3.7. Propiedades Térmicas

Mediante análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial se estimaron las propiedades térmicas de estos copolímeros, midiéndose de esta forma las temperaturas de transición vitrea, puntos de fusión y estabilidad térmica de todos y cada uno de ellos para así estudiar la influencia que sobre estos parámetros ejercen los diferentes esteres, así como el porcentaje molar de estos en la composición de los copolímeros.

En las figuras 29, 30 y 31 se reúnen los diferentes termogramas de estas series de copolímeros, en las que se comparan los comportamientos térmicos de los distintos derivados de los ácidos fumárico, itacónico y maléico entre sí -

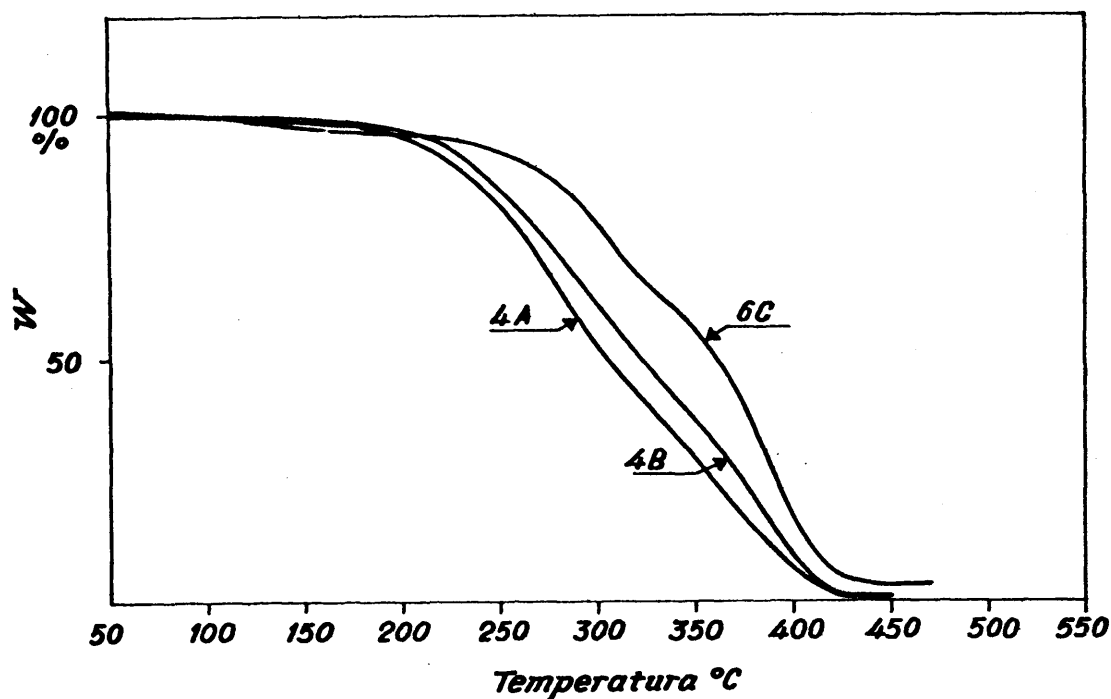


FIG. 29. Termogramas de los copolímeros de Metacrilato de Metilo con ésteres de fumárico.

- 4A - M.M.-F.M.G.
- 4B - M.M.-F.E.G.
- 6C - M.M.-F.E.

para lo cual se han elegido aquellos copolímeros con una composición similar, es decir, conteniendo aproximadamente el mismo porcentaje molar de ester en el polímero.

A la vista de estas gráficas podemos observar como dentro de cada serie de esteres del mismo ácido las estabilidades térmicas son más bajas a medida que crece el tamaño de la cadena lateral. En el caso de los derivados del ácido itacónico estas diferencias se hacen más sensibles mientras que en los derivados de fumárico y maléico las estabilida-

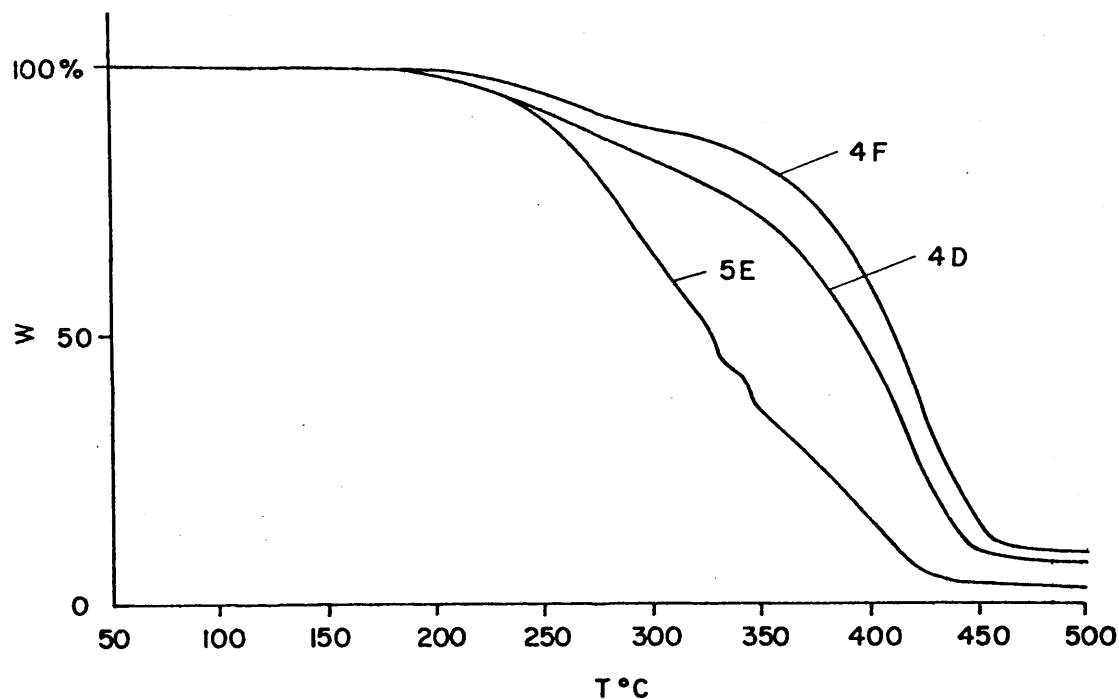


FIG. 30. Termogramas de los copolímeros de Metacrilato de Metilo con esteres de itacónico.

4D - M.M - I.M.G.

5E - M.M - I.E.G.

4F - M.M - I.M.

des térmicas son aproximadamente del mismo orden.

Por otra parte los copolímeros del mismo ester tienen comportamientos termicos similares sin apenas influir en ellos el porcentaje molar de ester en la composición final.

En la tabla XVI se reúnen las temperaturas de degradación a las que los distintos copolímeros pierden un 10% de su peso y las temperaturas de transición vitrea frente al porcentaje molar de ester correspondientes a cada polímero.

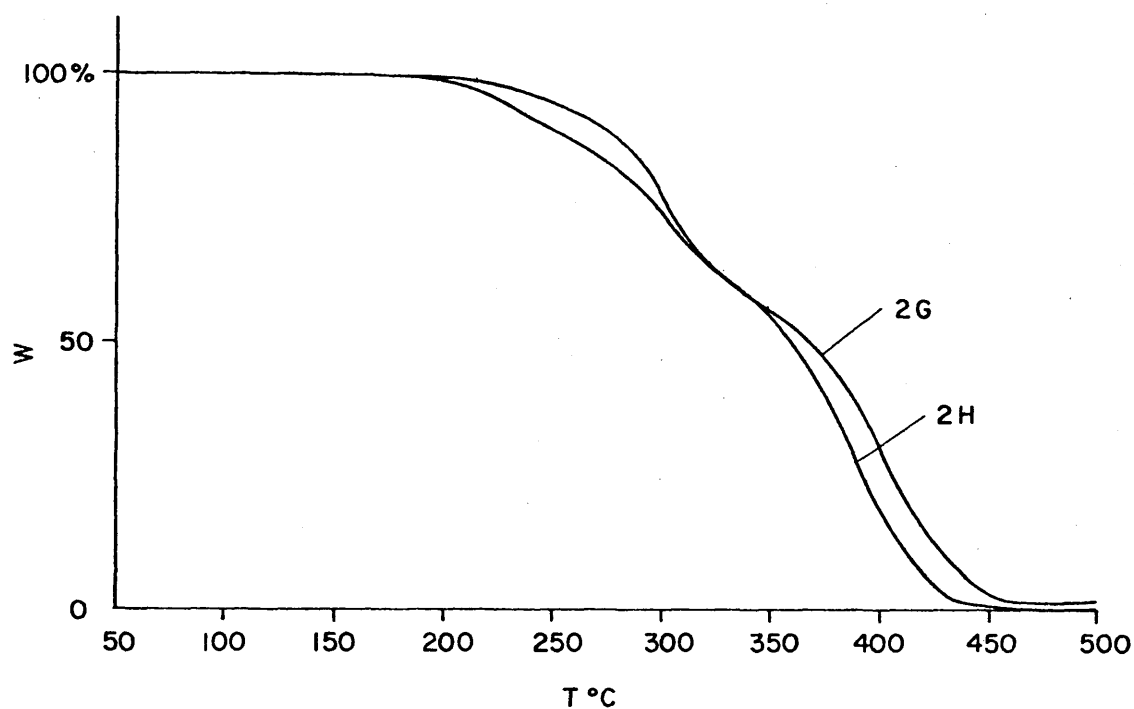


FIG. 31. Termograma de los copolímeros de Metacrilato de Metilo con esteres de Maleico.

2 G - MM.-MEG

2 H - MM.-MEDG

T A B L A XVI

Propiedades Térmicas de los Copolímeros

<u>Cop. MM-FMG</u>	<u>% Molar de - ester en cop.</u>	<u>Tg</u>	<u>T</u>
2 A	2,0	56	270
3 A	7,0	48	237
4 A	12,0	46	235
5 A	21,3	40	260
6 A	28,0	38	264
 <u>Cop. MM-FEG</u>			
2 B	1,5	40	230
3 B	5,5	28	235
4 B	11,2	23	230
5 B	20,1	17	230
 <u>Cop. MM-IMG</u>			
3 D	34,0	--	275
4 D	42,0	--	253
5 D	48,1	26	244
6 D	52,0	26	249
 <u>Cop. MM-IEG</u>			
2 E	12,15	68	221
3 E	27,17	51	232
4 E	37,53	--	236
5 E	43,75	23	246

T A B L A XVI
(continuación)

<u>Cop. MM-IM</u>	<u>% Molar de - ester en cop.</u>	<u>Tg</u>	<u>T</u>
2 F	12,0	48	--
3 F	27,0	40	292
4 F	40,0	34	290
5 F	61,0	14	312

Cop. MM-MEG

2 G	2,75	82	245
3 G	4,2	71	253
4 G	6,8	--	280
5 G	13,1	44	234

Cop. MM-MEDG

2 H	3,9	83	--
3 H	5,9	57	--
4 H	9,35	30	252

T = Temperatura a la que el polímero pierde un 10% de su peso.

En general y a la vista de los resultados que se exponen en la Tabla XVI se observa como la Tg disminuye a medida que aumenta el porcentaje molar de ester presente en el copolímero, siendo más patente este efecto en los copolímeros de metacrilato de metilo con los ésteres de fumárico y maléico. Asimismo, se observa - que el descenso de la temperatura de transición vitrea es más acusado en aquellos polímeros cuyos ésteres poseen cadena alcohólica

de mayor tamaño. Estos resultados coinciden, a su vez, con los obtenidos en la primera parte de nuestro trabajo, en el sentido de que la T_g disminuye con el tamaño de la cadena lateral.

El hecho de que entre unas series y otras existan diferencias sensibles se atribuye a la acción existente ya entre los distintos tipos de comonómeros que juegan un papel de gran importancia como otros autores han podido comprobar (56, 57).

3.3.8. Relación composición-velocidad de copolimerización

Representando gráficamente en un sistema de coordenadas el porcentaje molar de ester en la mezcla inicial de comonómeros frente a la velocidad de copolimerización, obtenemos las gráficas que se representan en las figuras 32, 33 y 34.

A la vista de estas gráficas podemos deducir que estos tipos de comonómeros ejercen gran influencia sobre la velocidad de polimerización en los distintos copolímeros.

En el caso de los distintos fumaratos y maleatos (figs. 32 y 34) estas curvas son similares, siendo más pronunciadas las disminuciones de las velocidades de conversión en estos últimos.

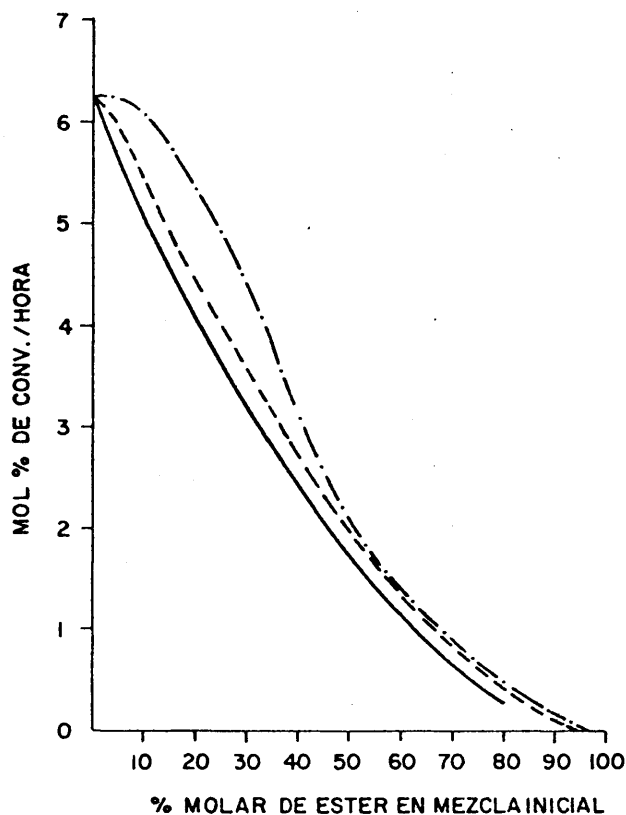


FIG. 32. VARIACION DE LA VELOCIDAD DE CONVERSION FRENTE AL % MOLAR DE ESTER EN LA MEZCLA DE COMONOMEROS.

-.-.-.-.- MM - FMG
 ----- MM - FEG
 _____ MM - FE

Este hecho se atribuye principalmente a la diferencia de reactividades de unos derivados con los otros que se ponen de manifiesto en una menor velocidad de conversión.

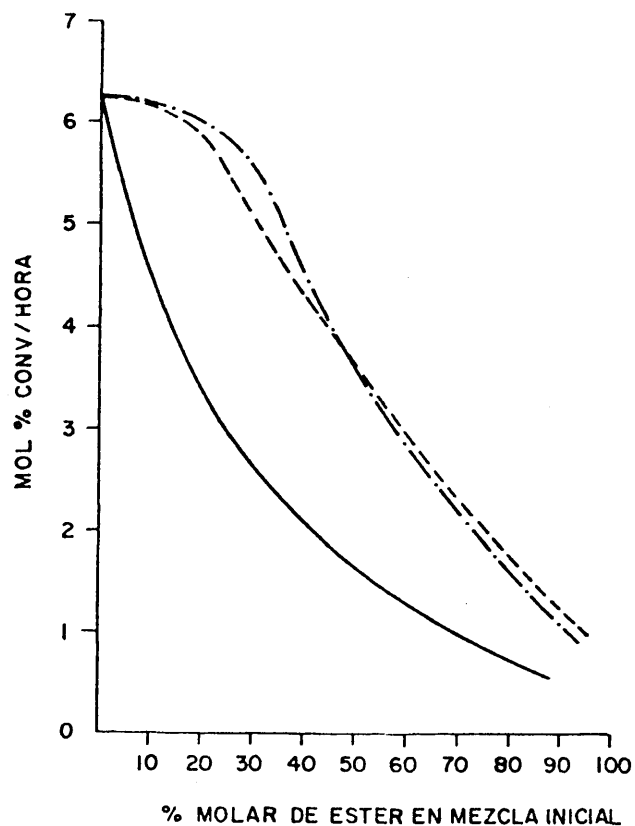


FIG. 33. Variación de la velocidad de conversión frente al % molar de ester en la mezcla de monómeros.

..... MM - IMG
 ----- MM - IEG
 ————— MM - IM

En el caso de los derivados del ácido itacónico se observa que, a bajas concentraciones el itaconato de metilo tiende a retardar la velocidad de polimerización mucho más rápidamente que lo hacen los otros derivados ester. Los ita

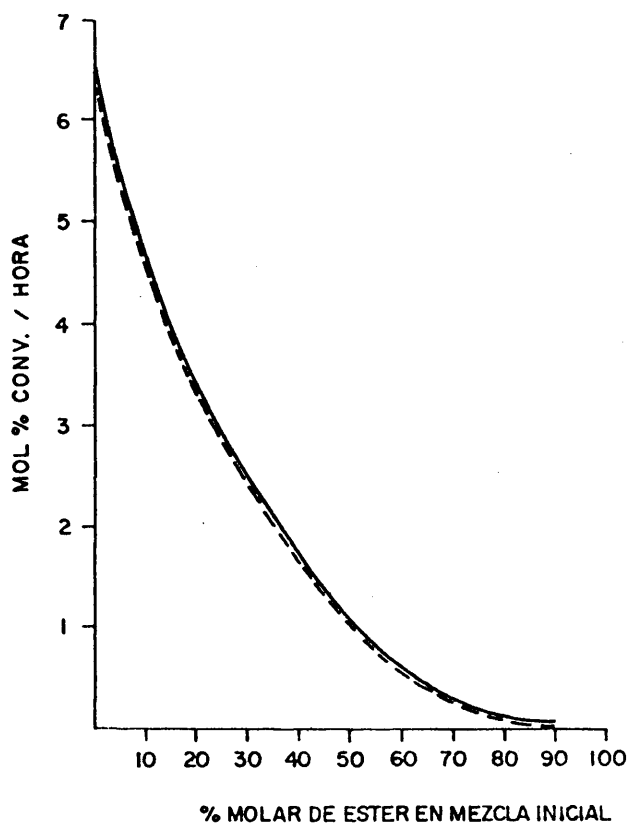


FIG. 34. VARIACION DE LA VELOCIDAD DE CONVERSION FRENTE AL % MOLAR DE ESTER EN LA MEZCLA DE MONOMEROS.

—— MM - MEG
 ----- MM - MEDG

conatos de metoxi y etoxiglicol, sin embargo, siguen una curva similar.

Influye en gran manera en los derivados de itacónico las reacciones de transferencia debidas al grupo metile - no en β respecto al doble enlace. Si como suponemos, la transferencia disminuye por efectos estéricos al aumentar

el tamaño del resto alquíldico del derivado ester de itacónico, se conseguirá disminuir a su vez la velocidad de terminación y con ello aumentar de esta forma la velocidad de copolimerización.

3.3.9. Ensayos de Solubilidad

Se realizaron según se expuso en la parte experimental de este capítulo, recopilándose en la Tabla XVII los resultados obtenidos. De ella se deduce la buena solubilidad de todos los copolímeros en la mayoría de los disolventes orgánicos más comunmente utilizados, lo cual les hace fácilmente manejables.

Con todo ello, en esta parte de nuestro trabajo hemos preparado unas series de copolímeros de metacrilato de metilo con los distintos esteres de los ácidos fumárico, itacónico y maleico obtenidos y purificados según se indicó en el capítulo anterior y, a partir de estos copolímeros - llevados a una conversión máxima de un 10% y calculada su composición por técnicas de R.M.N., se han hallado los parámetros de copolimerización de cada pareja de comonómeros a 60°C y en disolución de benceno trabajando a las concentraciones indicadas al principio de este capítulo. Con estos parámetros hallados según el método gráfico de Fineman y - Ross se calcularon las constantes Q y e correspondientes a

T A B L A XVII

Copolímero	Acetona	Etanol	Benceno	Dioxano	Cresol	Cl. de Metileno	Heptano	Piridina	Acet. de Etilo
MM - FMG	++	+	++	++	++	++	—	++	++
MM - FEG	++	+	++	++	++	++	—	++	++
MM - FE	++	+	++	++	++	++	—	++	++
MM - IMG	++	+	++	++	++	++	—	++	++
MM - IEG	++	+	++	++	++	++	—	++	++
MM - IM	++	+	++	++	++	++	—	++	++
MM - MEG	++	+	++	++	++	++	—	++	++
MM - MEDG	++	+	++	++	++	++	—	++	++

- Insoluble + - Parcialmente Soluble

+ Soluble en Caliente + + Soluble en frío.

a cada monómero, tomando para el metacrilato de metilo los valores de $Q = 0,74$ y $e = 0,4$ dados por la bibliografía y se hicieron los diagramas de copolimerización de cada pareja de monómeros.

Las medidas viscosimétricas de estos copolímeros nos han permitido estudiar la influencia que los distintos esteres - de estos ácidos ejercen en su copolimerización con metacrilato de metilo, observándose la disminución que todos ellos - originan en la viscosidad a medida que aumenta su porcentaje molar en la composición del copolímero.

El estudio de las velocidades de conversión nos condujo a la obtención de unas gráficas en las que se observó la influencia que estos comonómeros ejercen en la velocidad de - polimerización disminuyendo esta en gran manera aún a porcentajes pequeños molares de derivado ester presente en la mezcla inicial de monómeros.

Se estudiaron las solubilidades de dichos copolímeros - observándose en general la buena solubilidad que todos ellos presentan en disolventes orgánicos normales y en último lugar los estudios de las propiedades térmicas nos condujeron a la obtención de las temperaturas de transición vitrea y estabildades térmicas de cada copolímero, observándose, a la vista de los resultados obtenidos, la gran influencia que pequeños porcentajes de ester ejercen en las T_g de los polímeros.

C A P I T U L O III

4. SINTESIS, HOMO Y COPOLIMERIZACION DE LOS ESTERES DE GLICOL DE LOS ACIDOS FUMARICO, ITACONICO Y MALEICO CON METACRILATO DE METILO.

4.1. PARTE TEORICA

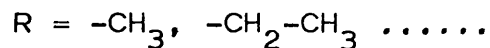
Uno de los campos que actualmente presenta un gran interés dentro de la química macromolecular es la síntesis de polímeros o copolímeros poseyendo centros o puntos reactivos a lo largo de la cadena que los posibilitan a posteriores transformaciones por reacción con determinados productos sobre los centros activos. Esto conducirá a la obtención de modificaciones tales como introducción de color, entrecruzamiento, ramificación, polielectrolitos, etc., consiguiéndose de esta manera un conjunto de nuevas y diferentes propiedades características a partir de una misma estructura polimérica.

Siguiendo con las directrices que se han ido exponiendo a lo largo de esta Memoria sobre la obtención de homo y copolímeros de derivados de los ácidos itacónico, maléico y fumárico, en esta última parte pretendemos la obtención a través de simples reacciones de esterificación y transesterificación con glicoles de monómeros bifuncional

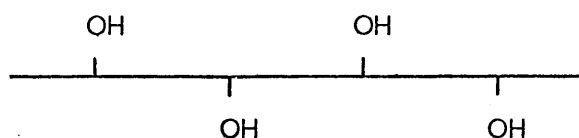
les con grupos hidroxilos libres que por copolimerización con otros comonómeros vinílicos den lugar a los ya tan actualizados polímeros reactivos,

Los estudios bibliográficos generalmente citan la obtención a partir de estos ácidos con glicoles de compuestos tipo poliesteres (60) ó esterres de largas cadenas - (61) o bien de productos de tipo oligomérico con grupos hidroxilos libres (62, 63).

La mayoría de los trabajos que citan este tipo de compuestos no especifican ni los métodos de obtención, ni sus características, ni su grado de pureza y de ello se deduce que son mezclas de esterres de peso molecular más o menos elevado. Por ello nosotros pretendemos, en primer lugar estudiar la síntesis y caracterización de los esterres de glicol de estos ácidos insaturados siguiendo para su obtención técnicas de transesterificación a partir de esterres bajos de estos ácidos, según el siguiente esquema:

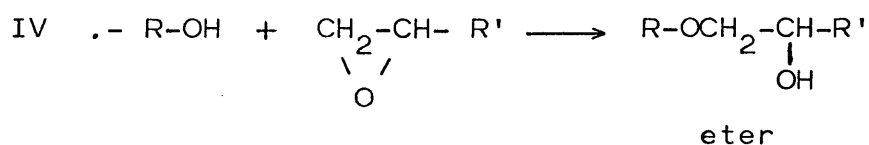
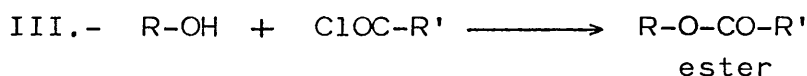
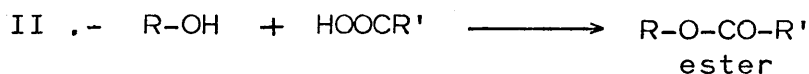
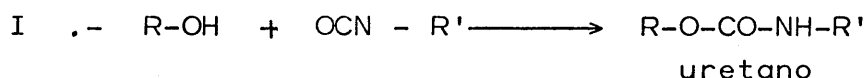


Estos monómeros así obtenidos y por copolimerización con monómeros vinílicos nos permitirán obtener estructuras poliméricas con grupos hidroxilos libres a lo largo de la cadena del tipo



Conociendo los parámetros de copolimerización y la cinética de estos procesos a cuyo estudio dedicaremos parte en este trabajo, nos permitirá introducir la proporción idónea de estos comonómeros bifuncionales a lo largo de la cadena y con ello conseguir el grado de modificación deseado.

Es conocida la gran reactividad del grupo hidroxilo frente a compuestos tales como ácidos, isocianatos, cloruros de ácido, grupos epoxi.....



Según esto, estos polímeros reactivos con compuestos bifuncionales del tipo anteriormente citados, darán lugar a polímeros termoestables por reacción entre sus grupos reactivos respectivamente. Esto presenta un gran interés desde el punto de vista de su posible aplicación en el campo de los recubrimientos, adhesivos, etc..., mediante el empleo de estos copolímeros y sus agentes entrecruzantes en las condiciones indicadas para cada aplicación específica.

Con todo ello, en esta parte del trabajo se pretende la síntesis de los monómeros, su homo y copolimerización y el estudio de sus propiedades para determinadas aplicaciones tecnológicas. Se estudiarán los métodos de síntesis más apropiados para la obtención de estos monómeros, condiciones óptimas de copolimerización, cinética de estas reacciones y se comprobarán las estructuras y propiedades de los productos resultantes, realizándose finalmente un estudio sobre las posibilidades de aplicación utilizando diferentes agentes entrecruzantes en distintas condiciones.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1. Síntesis de Monómeros

Materiales

Alcoholes

Etilenglicol.- Purificado por destilación fraccionada del producto comercial de la firma "JABER". Su punto de ebullición es de 197-8°C a presión atmosférica.

Esteres

Itaconato de Metilo.- Producto comercial de la firma "FLUKA" de punto de ebullición 208°C y temperatura de fusión de 38°C, en estado purísimo.

Maleato de Etilo y Fumarato de Etilo.- Productos obtenidos y purificados según se describe en la primera parte de este trabajo (pág. 22) y cuyos puntos de ebullición son 225°C y 218'5°C a presión atmosférica, respectivamente.

Catalizador

Oxido de Calcio.- Producto comercial de la firma "SCHERING-KAHLBAUM" A.G.(Berlin).

Método de Obtención

Maleato de Etilenglicol

En un matraz de 500 cc. se introducen 86 grs. (0,5 moles) de maleato de etilo y 62 grs. (1 mol.) de etilenglicol, con un 20% de exceso. Se añade un 0,5% sobre el total de ester a obtener de CaO, que actúa como catalizador. Se adapta al matraz un refrigerante recto para destilar el alcohol etílico que se libera durante el proceso de transesterificación y se calienta a la temperatura necesaria para que destile el etanol. La temperatura de trabajo oscila entre 120-160°C.

Una vez extraída la cantidad teórica de etanol, se elimina a vacío el exceso de etilenglicol y a continuación se deja enfriar el matraz disolviéndose su contenido en una pequeña cantidad de acetona al objeto de facilitar la filtración para eliminar el CaO que permanece en suspensión.

Se hace un ensayo de precipitación en metanol, añadiendo una pequeña cantidad de esta solución de acetona en un volumen 5 veces mayor de metanol. Si aparece precipitado (de posible poliéster), se precipita todo el polímero en metanol y se separa éste por filtración. A continuación se eliminan el alcohol metílico y la acetona por destilación

a vacío y calentando a la menor temperatura posible.

Una vez terminada esta operación se hace análisis elemental cuantitativo del producto resultante (maleato de etilenglicol) para comprobar la total extracción de disolventes y una vez verificada su pureza se guarda el producto a baja temperatura. El rendimiento obtenido es del 99% del teórico.

Calculado: %C=47,05; %H= 5,88; %O=47,07
Análisis ($C_8H_{12}O_6$)
Hallado: %C=46,86; %H= 5,73; %O=47,41

Fumarato de Etilenglicol

Preparado por transesterificación del fumarato de etilo con etilenglicol, siguiendo el mismo método anteriormente descrito.

El rendimiento obtenido fué del 98% del teórico.

Calculado: %C=47,05; %H= 5,88; %O=47,07
Análisis ($C_8H_{12}O_6$)
Hallado: %C=46,94; %H= 6,14; %O=46,92

Itaconato de Etilenglicol

Obtenido por transesterificación del itaconato de metilo con etilenglicol. El procedimiento fué el mismo que el anterior.

Hemos trabajado en ausencia de inhibidor de polimerización por la dificultad que entrañaba su posterior eliminación. A pesar de ello, el rendimiento obtenido fué superior al 95% del teórico deducido de la pequeña cantidad de polímero precipitado al final del proceso.

Como en los casos anteriores el producto obtenido es un líquido viscoso, transparente y con ligero tono amarillento.

Calculado: %C=49,54; %H= 6,46; %O=44,00

Análisis ($C_9H_{14}O_6$)

Hallado: %C=49,46; %H= 6,50; %O=44,04

Caracterización de los monómeros obtenidos

Aparte del análisis elemental cuantitativo, se han realizado los espectros de infrarrojo y RMN correspondientes, en las condiciones y con los medios indicados en los anteriores capítulos de esta Memoria (pág. 29).

4.2.2. Síntesis de Homopolímeros

Las homopolimerizaciones se han llevado a cabo en solución de dioxano a $60^\circ C \pm 0,1$; utilizando azoisobutironitrilo como catalizador, y en bloque en las mismas condiciones que se han venido exponiendo en anteriores expe-

riencias a lo largo de esta Memoria (pág. 25).

Productos Utilizados

Se han utilizado los monómeros obtenidos en estado - purísimo por los procedimientos descritos en el apartado - anterior y caracterizados por los métodos señalados, incluy yendo el espectro de infrarrojo y RMN.

Dioxano purificado y seco.

Azoisobutironitrilo de la firma "MERCK" de punto de fusión 102-105°C purificado según se explicó en la primera parte de este trabajo. (pág. 25.)

Nitrógeno purificado y seco, según esquema expuesto en la pág. 25 de este trabajo.

Purificación y Secado del Dioxano (64).

En un matraz de 2 litros, se introduce un litro de - dioxano al que se le añade gran cantidad de trocitos de - sodio metálico y un cristalito de benzofenona que actúa como indicador de ausencia de humedad dando una coloración violeta intensa.

Se mantiene el dioxano a reflujo hasta aparición de - coloración intensa (12, 24 horas). En ese momento se cam-

bia el refrigerante por una columna de fraccionamiento y un refrigerante recto y se destila en dioxano separando - las primeras fracciones y recogiendo sobre sodio hilado - la fracción que destila a 100-101°C.

Caracterización de los Homopolímeros

La caracterización de los homopolímeros consiste en el estudio de las solubilidades, medidas viscosimétricas, análisis espectrográficos, etc..., tal como se indicó en el apartado 2.2.3. de la pág. 28.

4.2.3. Síntesis de Copolímeros

Materiales

Monómeros

Fumarato de Etilenglicol

Itaconato de Etilenglicol

Maleato de Etilenglicol

Estos productos han sido utilizados en estado purísimo, siguiendo los métodos de obtención y purificación expuestos en el apartado 4.2.1. y comprobado el grado de pureza de las técnicas de caracterización empleadas anteriormente.

Metacrilato de Metilo.- Producto comercial desestabilizado y purificado según método indicado en la pág. 70 .

Disolventes

Dioxano purificado y secado según método ya descrito en el apartado 4.2.2. (pág. 156).

Catalizador

Azoisobutironitrilo.- Purificado según método expuesto (pág. 25).

Nitrógeno.- Purificado y secado siguiendo el método desarrollado en la pág. 25.

Procedimiento de Copolimerización

Las copolimerizaciones se realizaron en disolución de dioxano, utilizando la misma concentración molar total de mezcla inicial de comonómeros y catalizador, a $60^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ durante los tiempos adecuados para que los porcentajes de conversión sean menores del 10% en copolímero. Para ello se han introducido las cantidades necesarias de comonómeros e iniciador en matraces aforados de 100 cc. enrasándose a continuación, con dioxano a 20°C . Estas disoluciones se introducen en los tubos de polimerización y se cierran éstos siguiendo con ellos el método expuesto en la - pág. 71.

Los tiempos de copolimerización se calcularon empíricamente.

Determinación de la composición de los copolímeros

Para la determinación de la composición de los copolímeros se emplearon los espectros de R.M.N. de cada uno de ellos por existir bandas características para cada comonómero, lo que hace posible el cálculo de la composición a partir de las áreas correspondientes con ayuda de la curva integral del espectro. De esta forma se ha hallado el porcentaje de participación de los protones de cada uno de los comonómeros en el copolímero y de ahí la composición molar de éste.

Las bandas características estudiadas de cada monómero se indican en la tabla I.

T A B L A I

Bandas características en los espectros de R.M.N.

<u>Comonómero</u>	<u>Banda Característica utilizada en P.P.M.</u>
Metacrilato de Metilo	8,6 - 9,7
Fumarato de Etilenglicol	5,4 - 5,9
Itaconato de Etilenglicol	5,4 - 5,9
Maleato de Etilenglicol	5,4 - 5,9

Asimismo, en el caso concreto de los copolímeros de Fumarato de Etilenglicol-Metacrilato de Metilo y por existir los grupos hidroxilo libres del primero, se ha calculado su composición molar a partir del análisis de dichos grupos, puesto que, conociendo el índice de hidroxilo de éstos y a través de sencillas relaciones es posible hallar el contenido del ester de glicol en el polímero.

Determinación de los parámetros de copolimerización

Una vez conocida la composición molar de los copolímeros, se calculan los parámetros de copolimerización por el método gráfico de Fineman y Ross, siguiendo las directrices que a tal efecto se expusieron en el apartado 3.2.6. de la pág. 75.

Diagramas de Copolimerización

Conocidos los parámetros de copolimerización y a partir de las composiciones molares, tanto en la mezcla inicial de comonómeros como de los copolímeros obtenidos se representan los diagramas de copolimerización correspondientes a cada pareja de comonómeros tal como se indica en la página 78.

Cálculo de las Constantes Q y e

Tomando como referencia los valores de $Q = 0,74$ y $e = 0,4$ correspondientes al metacrilato de metilo (55) se han hallado, aplicando las ecuaciones de Alfrey y Price, los valores de dichos parámetros para cada comonomero. Estas constantes son características para cada uno de ellos y es tán relacionadas con su estructura molecular pudiéndose predecir a partir de ellas el comportamiento y las constan tes de reactividad de estos monómeros frente a otros.

Caracterización de los copolímeros obtenidos

Los copolímeros se caracterizan por espectroscopía de R.M.N., medidas viscosimétricas, solubilidades, propiedades térmicas y pesos moleculares.

Todas estas técnicas de caracterización vienen expuestas en el apartado 3.3. (pág. 80).

4.2.4. Ensayos de Entrecruzamiento

Para realizar los ensayos de entrecruzamiento de estos copolímeros a través de sus grupos hidroxilos reactivos a lo largo de su cadena, se ha elegido como agente entrecruzante el toluilendiisocianato (Desmodur T-65).

Para ello se prepararon diversos copolímeros a elevados

porcentajes de conversión que se caracterizaron por medio de la espectroscopía de R.M.N.

4.2.4.1. Cálculo de las proporciones de agente entrecruzante.

Para el cálculo de las proporciones de diisocianato necesarias para reaccionar en su totalidad con los grupos existentes, se estimó previamente el índice de hidroxilo de los copolímeros obtenidos, utilizandose como reactivo de acetilación anhídrido acético-piridina y siguiendo el método general que a continuación se describe.

Procedimiento de cálculo del índice de hidroxilo

El índice de hidroxilo es la cantidad de mgrs. de hidróxido potásico equivalentes al anhídrido acético requerido para acetilar los grupos hidroxilo de un gramo de polímero.

Este método se basa en la reacción de los alcoholes con anhídridos de ácidos orgánicos, los cuales reaccionan cuantitativamente en presencia de piridina. La molécula de ácido orgánico liberada se combina con la piridina formando una sal neutra.

La mezcla de acetilación consiste en 120 grs. de anhídrido acético y 880 grs. de piridina anhidra recién destilada.

El procedimiento es como sigue: en un matraz de 200 c.c. se introduce la muestra de polímero (se pesan de 1 a 2 gramos de muestra). Al mismo tiempo se realiza un ensayo en blanco. Se añaden a continuación 25 c.c. de mezcla de acetilación y se calienta todo ello a reflujo durante $\frac{1}{2}$ hora. Después de enfriada la mezcla se añaden 25 mls. de agua destilada a través del refrigerante y se lleva la temperatura a la misma del ensayo en blanco, valorandose a continuación con solución potásica 1 N. en las mismas condiciones, utilizandose como indicador fenolftaleína.

Se aplica la siguiente ecuación

$$I_{OH} = \frac{56,1 \cdot N \cdot f (A-B)}{W}$$

I_{OH} = índice de hidroxilo

N = normalidad de la solución potásica

f = factor de dicha solución.

A = Mls. de solución potásica gastados en el ensayo en blanco.

B = Mls. de solución potásica gastados en la muestra

W = peso de la muestra en grs.

Cálculo de la cantidad necesaria de diisocianato

Una vez calculados los índices de hidroxilo correspondientes, se han calculado las cantidades necesarias de to-

luilendiisocianato para lograr el entrecruzamiento total del polímero.

Según la siguiente relación:

$$\frac{\text{peso equivalente de toluilendiisocianato } 174}{\text{peso equivalente de KOH}} = \frac{174}{2.56,1}$$

$$\frac{174}{2 \cdot 56,1} = 1,55$$

Por consiguiente, multiplicando la décima parte del número de hidroxilo por el factor 1,55 obtendremos la cantidad en gramos de toluilen-diisocianato necesaria para entrecruzar totalmente 100 grs. de polímero.

Por lo tanto,

$$D = \frac{I_{OH}}{10} \times 1,55$$

En donde D es la cantidad de gramos de toluilen-diisocianato necesaria para entrecruzar totalmente 100 grs. de polímero.

4.2.4.2. Sistema de Aplicación

Para el curado de los polímeros se operó de la siguiente forma:

Se disolvieron los copolímeros en cloruro de metileno a un porcentaje aproximado de un 25% de sólidos, añadiéndose a continuación la cantidad necesaria de toluilen-diisocianato previamente pesada. La mezcla se agita hasta total homogeneización de los componentes, trabajándose en presencia de cantidades catalíticas de amina terciaria, trietilamina, para favorecer la reacción de formación del poliuretano. La mezcla así formada se aplica mediante un pincel sobre probetas de madera y chapas metálicas previamente tratadas con disolventes.

Una vez aplicadas sobre estas probetas las disoluciones de las formulaciones preparadas, se introducen en una estufa a temperaturas comprendidas entre 60 y 100°C. durante períodos de tiempo variables. En algunos casos, el curado se realizó a temperatura ambiente.

4.2.4.3. Ensayos físicos y Químicos

Las películas obtenidas según el método anterior, se sometieron a diversos ensayos. Para ello primeramente medimos su espesor con un micrometro y a continuación realizamos las siguientes experiencias:

Ensayos Físicos

Ensayo de Adherencia.- El ensayo de adherencia consistió en preparar un enrejado a base de cortes en la película

con una cuchilla, de forma tal que tenga un centímetro cuadrado de superficie y la distancia entre cortes sea de un milímetro, con lo cual se obtiene un enrejado formado por 100 cuadrados de 1 mm^2 de superficie cada uno. Entonces se pega encima una cinta adhesiva y se tira bruscamente de ella. Considerando que el 100% de adherencia indicaría que ningún cuadrado ha sido arrancado de la superficie de la chapa, el número de ellos que permanezca, nos dará un porcentaje de adherencia y su medida relativa.

Ensayo de Flexibilidad.- El doblado de la chapa aplicada con ayuda de diferentes tipos de mandriles con distinto diámetro, nos dará una medida relativa de la flexibilidad - anotando a que diámetro salta la película. (UNE 48169).

Ensayo de Dureza.- Para medir la dureza se utilizó la escala de dureza FABER que consiste en una serie de lápices que, cuya mina de grafito, va aumentando su dureza según se indica.

Ensayos Químicos

Principalmente, dentro de este apartado, nos dedicamos a estudiar el comportamiento químico frente a distintos disolventes y reactivos.

Las películas se trataron con disolventes orgánicos ta-

les como acetona, cloruro de metileno, tolueno y dimetilformamida durante 24 horas a temperatura ambiente.

Por último se trataron con ácido sulfúrico concentrado durante una hora y con NaOH al 30% durante dos horas a 60°C y hasta 24 horas a temperatura ambiente.

Así mismo y con vistas a una posible aplicación ulterior de estos productos como adhesivos, se hicieron unos ensayos de adhesividad.

Las medidas de adhesividad se han realizado de acuerdo con la norma UNE 53038 de adhesivos para madera, con las mismas soluciones preparadas anteriormente.

Las probetas de ensayo tienen una forma y medidas indicadas en dicha norma y han sido construidas en madera de haya, siendo la superficie encolada en dos centímetros cuadrados.

Estas probetas después de obtenidas se acondicionaron antes del ensayo durante 48 horas en un medio con una humedad relativa del 60% a temperatura ambiente.

Las medidas de la resistencia a la cizalla por tracción se han realizado en un aparato INSTRON, equipado con células de tensión tipo CM-3 y mordazas de cuña tipo G-61-10 F (67) y los coeficientes de adherencia se han deter-

minado mediante la fórmula

$$K = \frac{G}{A}$$

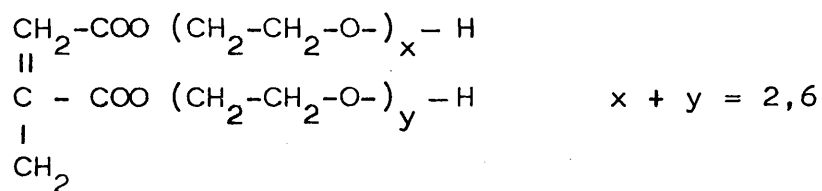
siendo G la carga máxima aplicada en Kgf. y A la sección de la superficie encolada expresada en cm^2 .

4.3. RESULTADOS Y DISCUSION

4.3.1. Para la síntesis de los diesteres de los ácidos fumárico, itacónico y maléico con diferentes glicoles, el método general encontrado en la bibliografía, se refiere a un proceso en el que la esterificación del ácido se realiza por simple reacción directa con el glicol (63).

Aparte de este método general se ha descrito otro sistema en el cual, el ester se obtiene a partir del derivado de nitrilo correspondiente al ácido tratandolo con agua y el glicol deseado (65).

Sin embargo los compuestos obtenidos no son puros como lo demuestra su índice de ácido, asignándoles sus autores la siguiente fórmula general (61):



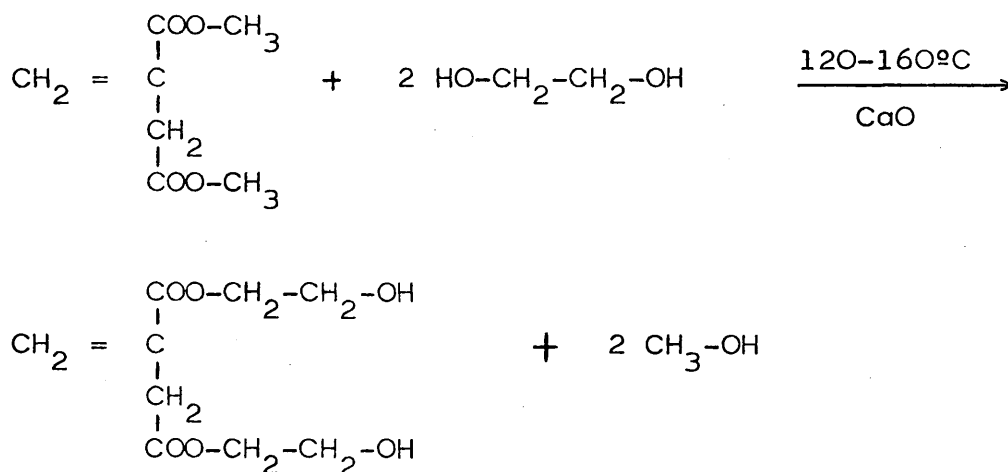
Estos métodos de obtención vienen descritos en la literatura de patentes y se trata generalmente de métodos industriales de síntesis. Teniendo en cuenta la suma importancia que en el estudio cinético de las polimerizaciones tiene el grado de pureza de los monómeros, hemos desarrollado

un proceso completamente distinto a los expuestos en los trabajos bibliográficos encontrados para obtener de este modo - los derivados esteres de glicol de estos ácidos con un elevado grado de pureza.

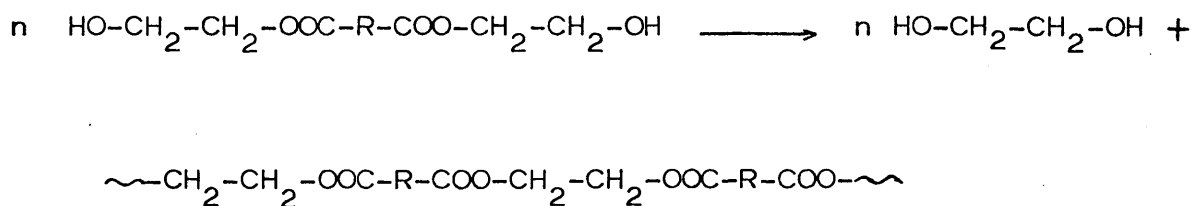
El proceso empleado consiste en la síntesis de estos compuestos por transesterificación de los esteres de alcoholes inferiores, utilizando una proporción de ester/glicol igual a 1/2, con un pequeño exceso de este último, en presencia de - CaO como catalizador.

Este proceso es sencillo y conduce a productos completamente puros como lo demuestran los análisis elementales cuantitativos y sus espectros de R.M.N. correspondientes.

El esquema de reacción similar en todos estos compuestos, se indica a continuación tomando como ejemplo la obtención - del itaconato de etilenglicol.



Los productos así obtenidos se intentaron purificar por destilación fraccionada, pero debido a sus elevadas temperaturas de ebullición, aún a bajas presiones, durante el proceso de destilación se produjeron reacciones de transesterificación que dieron lugar a policondensados, sin apenas conseguir obtener monómero puro, según se representa en el siguiente esquema.



dando origen a un poliéster insaturado a la vez que se extrae únicamente etilenglicol.

Por ello el sistema empleado por nosotros consistió en eliminar las posibles trazas de homopolímero o policondensado originado durante el proceso de esterificación por precipitación, recuperando el producto final por eliminación de disolvente y precipitante mediante destilación a vacío a bajas temperaturas.

Los productos así obtenidos y purificados, líquidos transparentes, viscosos y ligeramente amarillentos, han sido caracterizados por sus constantes físicas tales como índice de refracción, ect. y su estructura comprobada por análisis ele

mental, espectro infrarrojo y espectro de R.M.N., datos los cuales se presentan en la Tabla I, y en las figuras 1 y 2.

T A B L A I

Esteres de etilenglicol de los ácidos fumárico, itacónico y maléico.

Diester	Análisis Cuantitativo				Rdtos. %	N ^D ₂₀
	Teórico		Hallado			
	% C	%H	% C	% H		
Fumarato de Etilenglicol	47,05	5,88	46,94	6,14	98	1,4853
Itaconato de Etilenglicol	49,54	6,42	49,37	6,60	95	1,4800
Maleato de Etilenglicol	47,05	5,88	46,86	5,73	99	1,4864

A la vista de esta Tabla, se observa que los valores de los análisis elementales concuerdan con los valores teóricos de las estructuras propuestas.

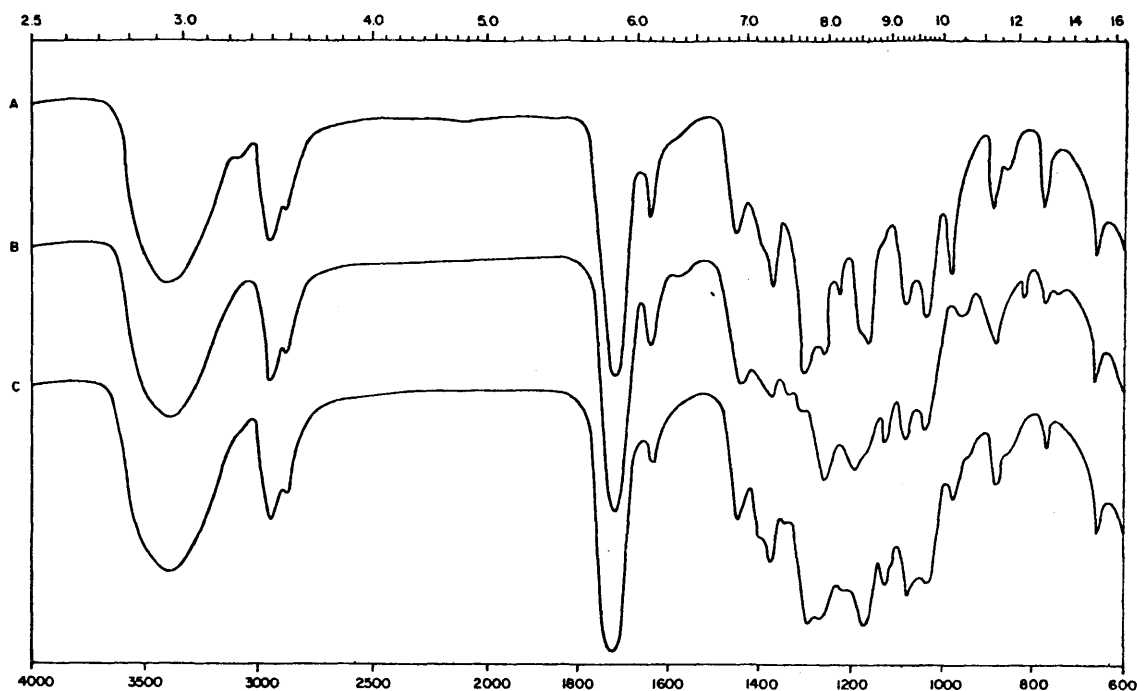


FIG. 1. Espectros IR de los esteres de etilenglicol de los ácidos fumárico, itacónico y maléico.

A - Fumarato de etilenglicol

B - Itaconato de etilenglicol

C - Maleato de etilenglicol

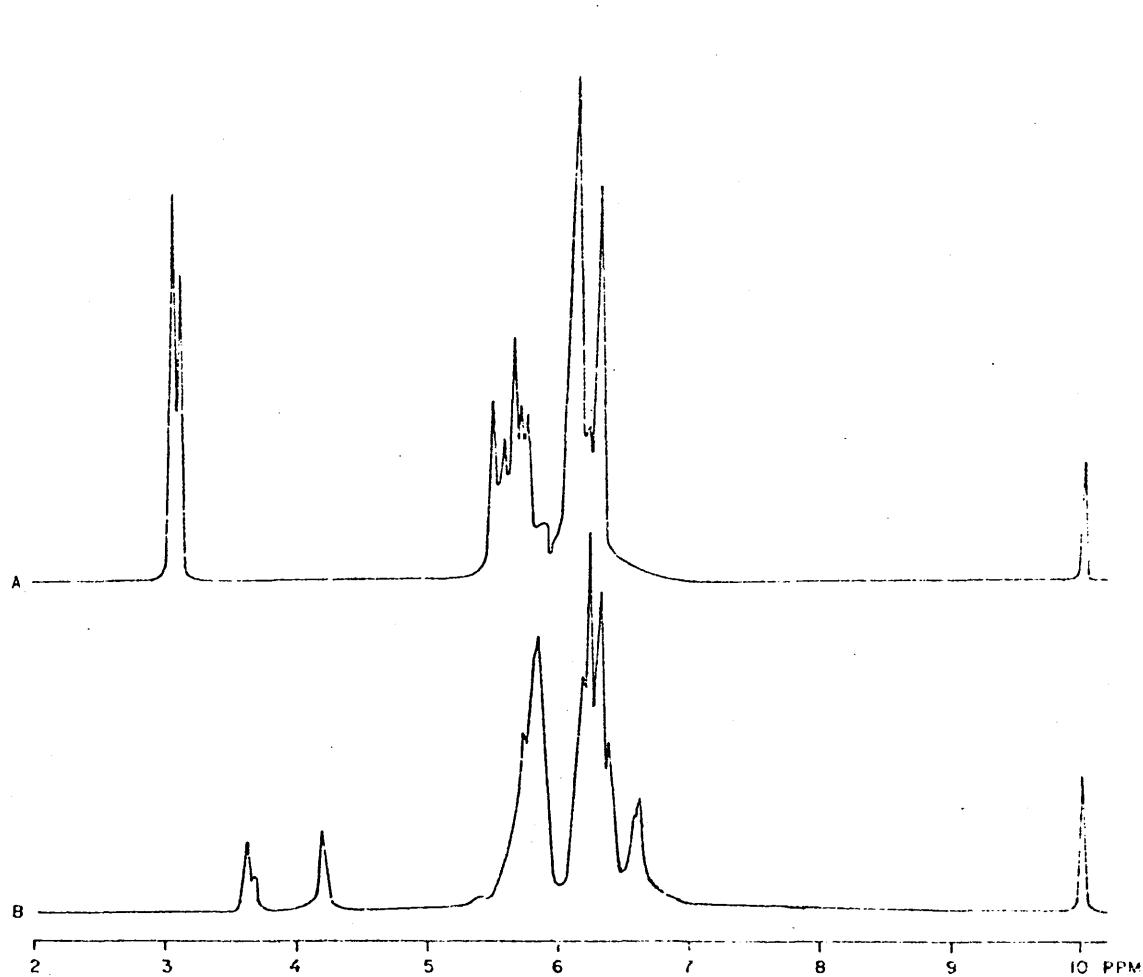


FIG. 2. Espectros de R.M.N. de los ésteres de etilenglicol de los ácidos fumárico e itacónico.

A = Fumarato de Etilenglicol

B = Itaconato de Etilenglicol

En los espectros infrarrojos de los esteres de etilenglicol de estos tres ácidos, que se representan en la figura 1, se pueden observar para todos ellos las bandas características de sus estructuras, tales como las del grupo hidroxilo (-OH) que aparecen a $3.300 - 3.400 \text{ cm}^{-1}$, la del grupo carbonilo (C=O) a $1700-1750 \text{ cm}^{-1}$, la banda de tensión del doble enlace a $1625-1650 \text{ cm}^{-1}$ y la correspondiente a la tensión C-O- del grupo ester hacia $1100-1290 \text{ cm}^{-1}$. Así mismo, se ha observado que la banda a 975 cm^{-1} característica de los derivados de ácido fumárico y debida a la flexión C-H fuera del plano del doble enlace ($\text{R-CH} = \text{CH-R}$) en su forma trans, también aparece en el espectro del maleato de etilenglicol - lo que demuestra que ha habido un pequeño porcentaje de isomerización durante el proceso de síntesis de este derivado. Este mismo efecto ha sido puesto de manifiesto por algunos autores cuando se esterifica el maléico con glicoles a temperaturas elevadas para la obtención de poliesteres (68).

En la Tabla II, se exponen las bandas de los espectros infrarrojos más características de estos productos indicándose la longitud de onda de cada una de ellas.

Los espectros de R.M.N. de dichos esteres representados en la figura 2, confirman así mismo las estructuras propuestas. Del análisis de ellos podemos observar la banda característica de todos estos productos correspondiente a los -

T A B L A II

Bandas características de I.R. de los esteres de etilenglicol de los ácidos fumárico, itacónico y maléico, expresadas en cm^{-1} .

<u>Compuesto</u>	<u>Tensión C=O</u>	<u>Tensión C=C</u>	<u>Tensión C=O</u>	<u>Tensión -OH</u>	<u>Flexión C - H Fuera del plano R-CH=CH-R (trans)</u>
Fumarato de Etilenglicol	1725	1640	1125, 1175, 1275	3350	978
Itaconato de Etilenglicol	1725	1575, 1640	1130, 1200, 1260	3400	-
Maleato de Etilenglicol	1725	1640	1130, 1175, 1295	3400	-

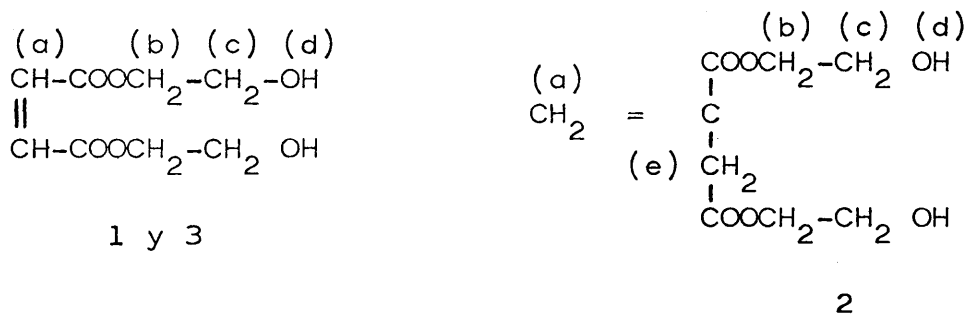
protones del grupo metileno contiguo a la función ester -
 (-COOCH₂-) y que aparece a 5,4 - 6,0 P.P.M.

En la Tabla III se exponen las bandas características de los espectros de R.M.N. correspondientes a los derivados ester-
 teres de etilenglicol de los ácidos fumárico e itacónico.

Asimismo en el caso del maleato de etilenglicol y por la isomerización, antes nombrada, que tiene lugar durante su -
 síntesis, aparece en su espectro de R.M.N. la banda a 3,1 P.P.M. correspondiente a los protones del doble enlace cuan-
 do debiera existir solo una banda a 3,6 P.P.M. correspon-
 diente a estos protones en su forma cis.

T A B L A III

Estudio por R.M.N. de los ester-
 es de etilenglicol de los -
ácidos fumárico, itacónico y maléico.



Monómero	a	b	c	d	e
1. F. Etg.	3,1	5,7	6,2	6,3	-
2. I. Etg.	3,6 y 4,2	5,8	6,2	6,3	6,6
3. M. Etg.	3,6	5,7	6,2	6,3	-

Estos esteres obtenidos y caracterizados según lo expuesto, se homopolimerizaron en disolución de dioxano y en bloque, utilizando en ambos casos AIBN como catalizador en un porcentaje del 0,5% molar sobre la cantidad inicial de monómero, a 60°C y en atmósfera de nitrógeno, tal como se describe en la parte experimental. La cantidad total de monómero utilizado en todos los casos fué de 0,08 moles.

En el caso de la homopolimerización en solución y después de 50 horas de reacción se observó, como era de esperar que los derivados esteres de etilenglicol de los ácidos fumárico, y maléico, no homopolimerizaban como ya se comentó en anteriores capítulos de esta memoria (66). En la polimerización del itaconato de etilenglicol y después del mismo tiempo de reacción, se apreciaron al final del proceso - únicamente trazas de polímero.

Asimismo, en la homopolimerización en bloque y después de 24 horas no se consiguió polímero de los derivados de fumárico y maléico, mientras que en el caso del itaconato se obtuvo como resultado un polímero entrecruzado, tipo caucho, como se pudo comprobar al estudiar su solubilidad en distintos disolvente orgánicos. Este hecho y la aparición de burbujas de aire ocluidas en la masa de reacción nos hizo pensar en la posibilidad de un embalamiento durante el proceso de polimerización debido, probablemente, a la peor disipa-

ción de calor cuando el proceso se realiza en bloque, lo cual haría posible que tuviera lugar una transesterificación simultánea con la homopolimerización, lo que condujo a la obtención de polímero entrecruzado.

De esta forma se comprende la obtención de un producto entrecruzado que no tiene lugar en la polimerización en solución.

4.3.2. Síntesis de los Copolímeros

Siguiendo los métodos de polimerización descritos en la parte experimental, se han preparado diversas series de copolímeros de metacrilato de metilo con los ésteres de etilenglicol de los ácidos fumárico e itacónico. En las Tablas IV y V que a continuación se exponen, vienen indicadas las diversas concentraciones iniciales de los comonómeros, condiciones de reacción, rendimientos obtenidos y velocidades de copolimerización.

En todos los casos se utilizó como disolvente dioxano puro y seco, siendo la temperatura de polimerización de 60°C. y utilizando como iniciador el azoisobutironitrilo, por su baja temperatura de descomposición, en cantidades de 0,0656 grs. que equivalen a una concentración molar de 0,5% sobre la cantidad total de comonómeros. Los tiempos de reacción necesarios para obtener conversiones menores del 10% en copolímero, se calcularon empíricamente.

T A B L A IV

Copolímeros de MM - F. Etg.

	M. M.		F. Etg.		t	%Conv./	
	<u>% Mol.</u>	<u>Moles</u>	<u>% Mol.</u>	<u>Moles</u>	<u>Hrs.</u>	<u>%Conv.</u>	<u>hr.</u>
1 I	100	0,080	0	0,000	1,5	9,30	6,20
2 I	50	0,040	50	0,040	6,0	9,80	1,63
3 I	40	0,032	60	0,048	10,0	8,00	0,80
4 I	30	0,024	70	0,056	12,0	5,00	0,41

M M = Metacrilato de Metilo

F. Etg. = Fumarato de Etilenglicol

T A B L A V

Copolímeros de MM - I. Etg.

	M. M.		I. Etg.		t	%Conv./	
	<u>% Mol.</u>	<u>Moles</u>	<u>% Mol.</u>	<u>Moles</u>	<u>Hrs.</u>	<u>% Conv.</u>	<u>hr.</u>
2 J	90	0,072	10	0,008	1,7	10,30	6,05
3 J	70	0,056	30	0,024	1,7	9,80	5,76
4 J	50	0,040	50	0,040	3,5	11,1	3,17
5 J	30	0,024	70	0,056	4,0	9,1	2,28
6 J	10	0,008	90	0,072	9,0	3,4	0,38

I. Etg. = Itaconato de Etilenglicol

A la vista de los espectros de R.M.N. de los comonomeros preparados en esta parte de nuestro trabajo y de los resultados obtenidos en capítulos anteriores, hemos elegido este sistema para el cálculo de las composiciones molares - de los distintos copolímeros.

Por integración gráfica de las bandas características correspondientes al metacrilato de metilo y los demás comonomeros en sus espectros de R.M.N., se obtuvo la composición molar de las distintas series de copolímeros obtenidos.

Igualmente y por existir grupos finales reactivos, por análisis de grupos, en este caso el índice de hidroxilo, se podría calcular la composición de estos copolímeros. Así lo hemos hecho para los copolímeros de metacrilato de metilo - con fumarato de etilenglicol, obteniendo resultados satisfactorios.

En la tabla VI se indican los resultados obtenidos - por el método de análisis de grupos hidroxilo para esta última serie de copolímeros nombrada.

En la figura 3, se reúnen los distintos espectros de - R.M.N. de los copolímeros de metacrilato de metilo con el derivado ester de etilenglicol del ácido itacónico.

T A B L A VI

Análisis de los Copolímeros de M. M. - F. Etg.

	<u>4FE</u>	<u>5FE</u>	<u>6FE</u>
Peso muestra grs.	0,4453	0,453	0,3794
A = mls. blanco	70,7	70,85	71,7
B = mls. ensayo	70,6	70,70	71,5
N. f.	0,7979	0,7979	0,7979
mgr. F. Etg.	16,27	24,41	32,55
%Moles F. Etg.	1,80	2,68	4,3
%Moles M. M.	98,2	97,32	95,7

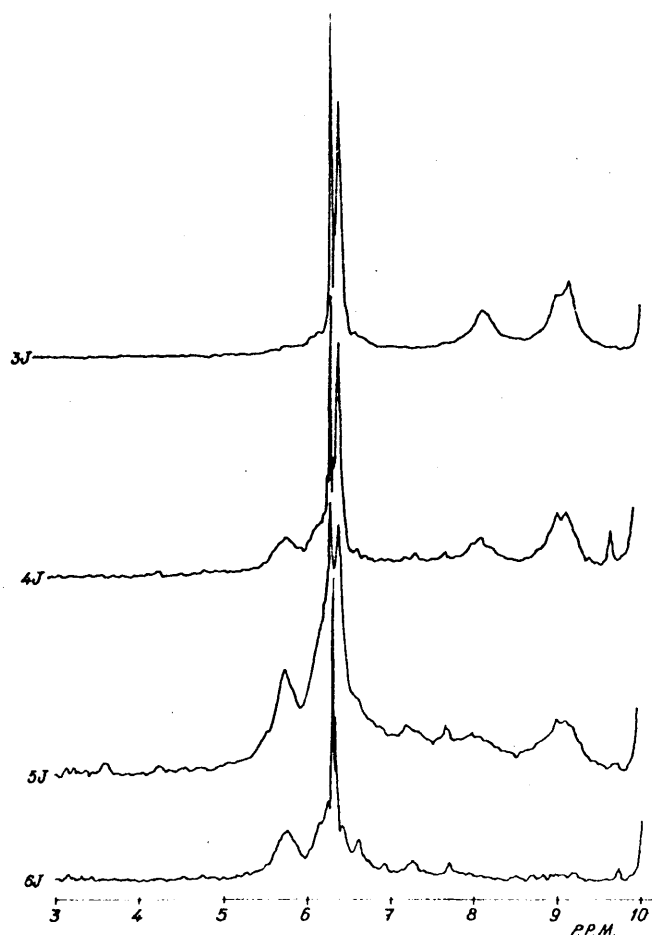


FIG. 3. Espectros de R.M.N. de los copolímeros de MM-I.Etg.

En la fig. 3 se puede observar la disminución de las bandas características del metacrilato de metilo correspondientes a los protones del grupo $-\text{CH}_3$ a 8,5-9,3 P.P.M. y la de los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ a 7,5-8,5 P.P.M. a medida que se asciende en la serie, al mismo tiempo que aumenta la banda correspondiente a los protones del grupo $-\text{COOCH}_2-$ del itaconato de etilenglicol.

T A B L A VII

M_1	M_2	$F=M_1/M_2$	m_1	m_2	$f=m_1/m_2$	$f-1$	F/f	$F(f-1)/f$	F^2	F^2/f	f/F^2	$(f-1)/F$
-------	-------	-------------	-------	-------	-------------	-------	-------	------------	-------	---------	---------	-----------

op. MM-F.Etg.

2 I	50	50	1,000	98,20	1,80	54,555	53,555	0,018	0,982	1,000	0,018	54,555	53,55
3 I	40	60	0,666	97,32	2,68	36,313	35,313	0,018	0,648	0,444	0,012	81,786	53,02
4 I	30	70	0,428	95,70	4,30	22,256	21,256	0,019	0,409	0,183	0,008	121,620	49,66

op. MM-I.Etg.

2 J	90	10	9,000	95,00	5,00	19,000	18,000	0,474	8,525	81,000	4,263	0,2345	2,000
3 J	70	30	2,333	82,60	17,40	4,747	3,747	0,491	1,842	5,444	1,147	0,8719	1,606
4 J	50	50	1,000	68,20	31,80	2,145	1,145	0,466	0,533	1,000	0,466	2,1447	1,145
5 J	30	70	0,428	49,00	51,00	0,961	-0,039	0,466	-0,017	0,184	0,191	5,230	-0,091
6 J	10	90	0,111	22,00	78,00	0,282	-0,718	0,394	-0,283	0,012	0,044	22,94	-6,462

A partir de los porcentajes molares de los comonomeros en los copolímeros se han calculado las relaciones que se dan en la Tabla VII, para hallar según los métodos gráficos de Fineman y Ross ó Lewis y Mayo, los parámetros de copolimerización o relaciones de reactividad r_1 y r_2 correspondientes a cada pareja de comonomeros.

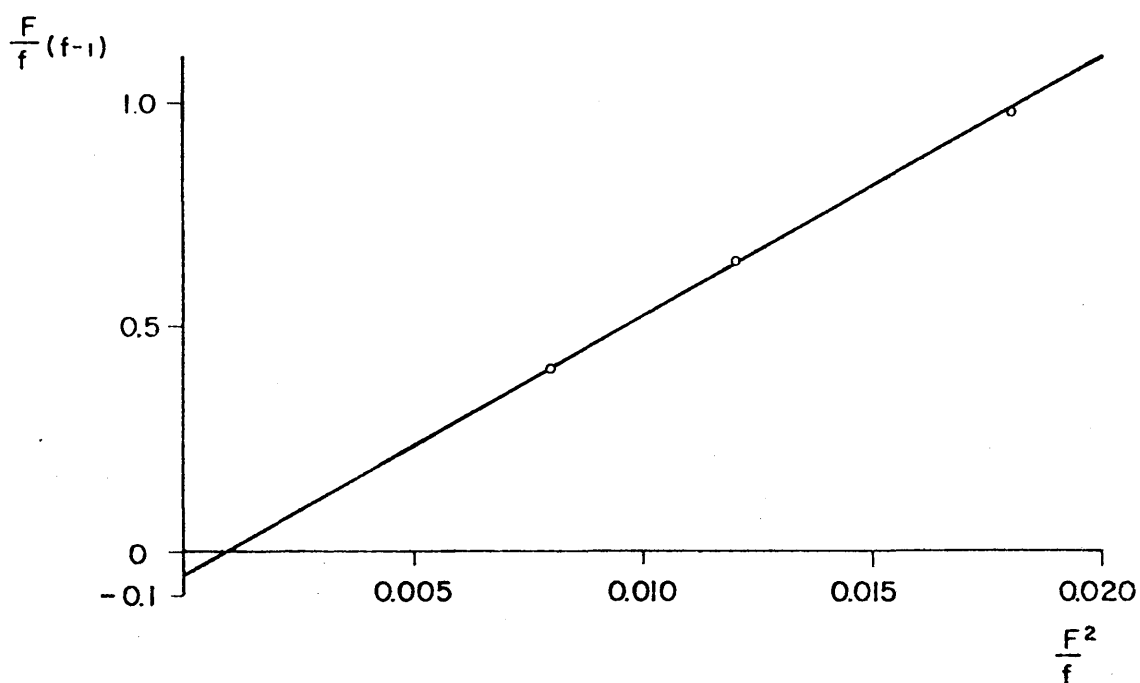


FIG. 4. Cálculo de las relaciones de reactividad por el Método Gráfico de Fineman y Ross, para el M M y F. Etg.

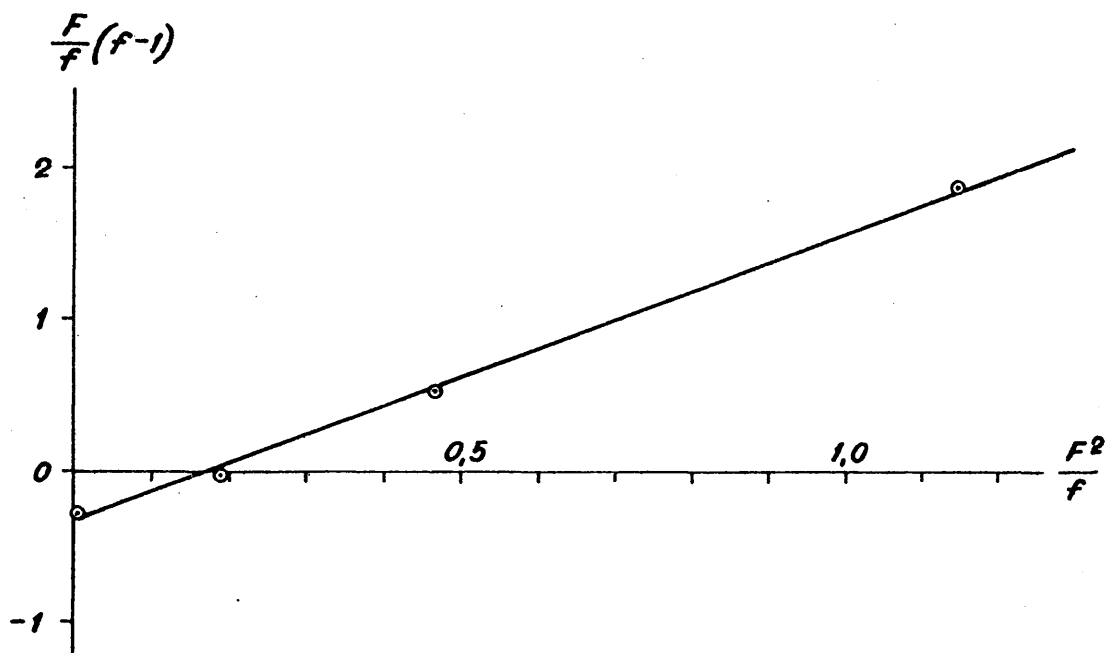


FIG. 5. Cálculo de las relaciones de reactividad por el Método gráfico de Fineman y Ross para el sistema MM - I. Etg.

Con objeto de contrastar los valores anteriormente obtenidos por el método de Fineman y Ross, se han hecho también sus cálculos por el método gráfico de las rectas. Los valores obtenidos para el caso del Metacrilato de Metilo con el Itaconato de Etilenglicol se reúnen en la Tabla VIII que nos ha permitido construir las rectas correspondientes como puede verse en la figura 6 que a continuación se expone.

A partir de la figura 6 hemos podido obtener los parámetros de copolimerización según el método de Lewis y Mayo, para

T A B L A VIII

	2 J	3 J	4 J	6 J
M_1	90	70	50	10
M_2	10	30	50	90
$F=M_1/M_2$	9	2,333	1	0,111
m_2	5	17,4	31,8	78
m_1	95	82,6	68,2	22
m_2/m_1	0,0526	0,2107	0,4663	3,5455
r_{11}	1,5	1,5	1,5	1,5
r_{12}	2	2	2	2
r_{13}	2,5	2,5	2,5	2,5
r_{11}^F	13,5	3,4995	1,5	0,1665
r_{12}^F	18	4,666	2	0,222
r_{13}^F	22,5	5,8325	2,5	0,2775
r_{21}	-2,1357	-0,1213	0,1658	0,3481
r_{22}	-0,0054	0,4521	0,3989	0,3699
r_{23}	2,1249	1,0256	0,6321	0,3918

dicha pareja de comonomeros cuya aproximación con los valores obtenidos por el otro método ha sido patente. Los errores han sido pequeños lo que ha confirmado la exactitud de los parámetros obtenidos.

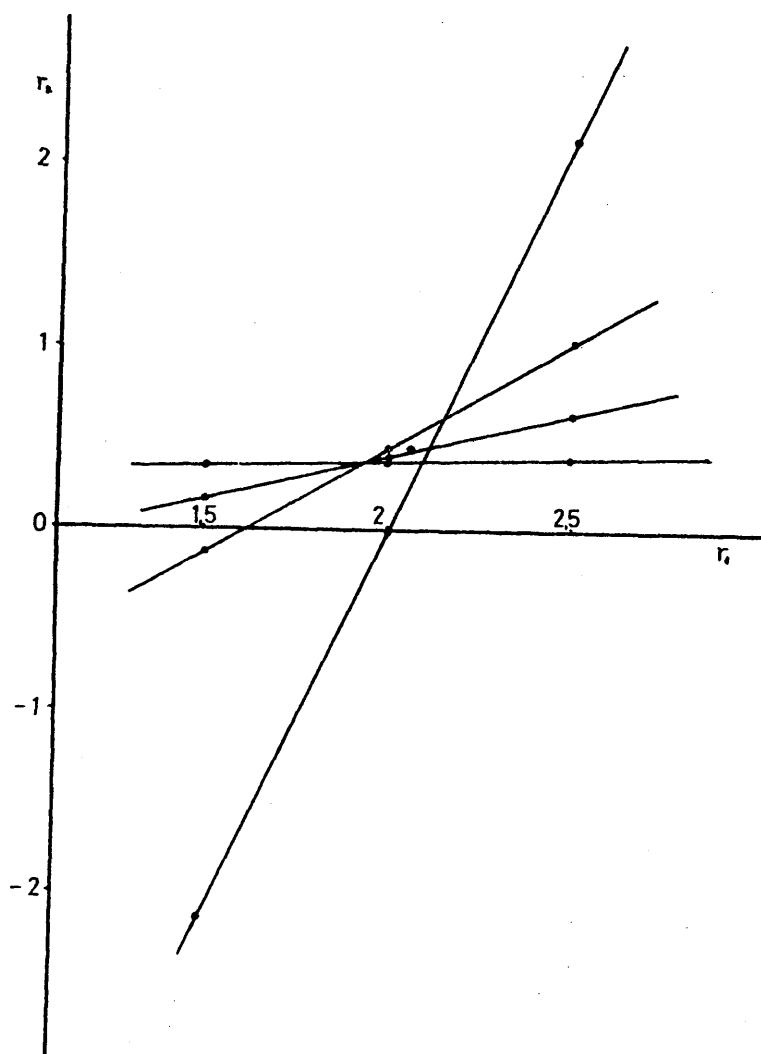


FIG. 6. CALCULO DE LOS PARAMETROS DE REACTIVIDAD POR EL METODO DE LEWIS Y MAYO PARA EL SISTEMA M M - I. Etg.

A la vista de los resultados obtenidos del cálculo de las constantes de reactividad y que se reúnen en la Tabla IX, podemos observar, al igual que en el capítulo anterior y como era de esperar, el bajo valor de la constante del derivado del ácido fumárico con respecto al Metacrilato de Metilo. Así mismo, el valor comparativamente más elevado del itaconato concuerda con los resultados obtenidos por otros autores para otros derivados de este mismo ácido.

T A B L A IX

Constantes de Reactividad

<u>Monómero 1</u>	<u>Monómero 2</u>	<u>r_1</u>	<u>r_2</u>
M M	Fumarato de Etilenglicol	57	0,05
M M	Itaconato de Etilenglicol	2,09	0,44

De la Tabla IX podemos deducir la marcada tendencia a la alternancia que poseen los derivados de estos dos ácidos más - pronunciada en el caso del Fumárico. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por nosotros para diferentes derivados de estos ácidos como se indica en la pág. 104 de esta Memoria.

Conociendo los parámetros de copolimerización de las distintas parejas de comonómeros y a partir de las ecuaciones desarrolladas por Alfrey y Price, hemos calculado los valores de

Q y e correspondientes a cada monómero y con referencia al metacrilato de metilo para el cual se tomó $Q = 0,74$ y $e = 0,4$; valores dados por la bibliografía (55).

Los valores de Q y e obtenidos se reúnen en la Tabla X, donde, como se puede observar, e es en todos los casos positivo como corresponde a aquellos monómeros que poseen grupos aceptores de electrones en su molécula.

Así mismo, los valores de Q que nos dan una medida relativa de la reactividad del doble enlace, confirman la mayor reactividad del derivado de itacónico frente al ester del ácido fumárico.

Conocidas las fracciones molares de los monómeros en la mezcla inicial y en los copolímeros y representando gráficamente éstos valores, hemos obtenido los diagramas de copolimerización correspondientes a estas parejas de monómeros y que se reúnen en la figura 7.

T A B L A X

Valores de Q y e

	<u>Q</u>	<u>e</u>
Fumarato de Etilenglicol	0,02	1,49
Itaconato de Etilenglicol	0,40	0,69

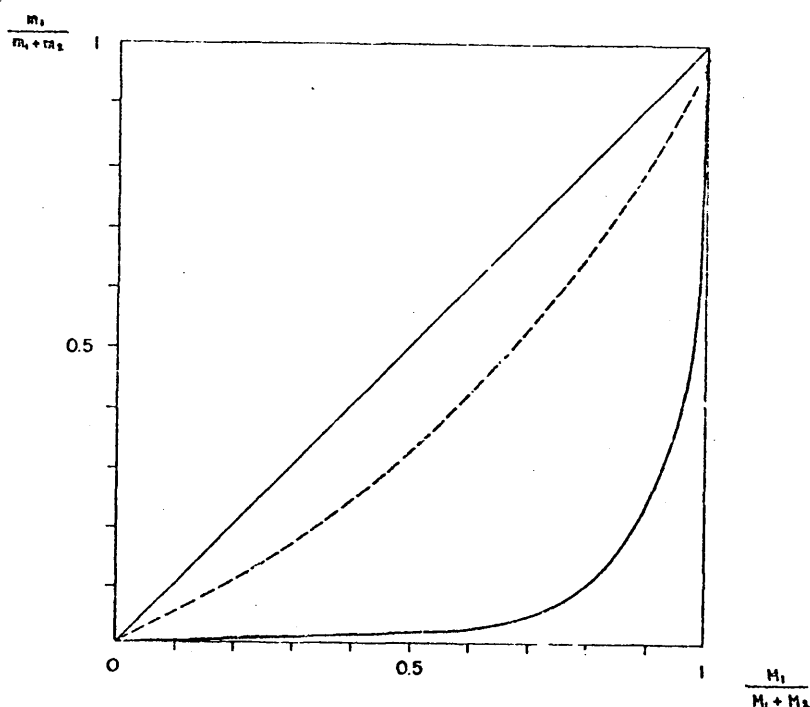


FIG. 7. DIAGRAMAS DE COPOLIMERIZACION

----- MM - I. Etg.

———— MM - F. Etg.

A la vista de la fig. 7 y como en todos los casos es $r_1 > 1$ y $r_2 < 1$, esto quiere decir que uno de los monómeros, en este caso el metacrilato de metilo, tiende a reaccionar más fácilmente con el radical de su misma especie mientras que el otro monómero, ester de etilenglicol de ácido fumárico o itacónico, lo hace más fácilmente con el radical originado por el metacrilato de metilo.

Esto conducirá a la obtención de copolímeros ricos en metacrilato de metilo y entre cuyas secuencias alternarán las

moleculas procedentes del ester de glicol.

Como dijimos en la primera parte de esta Memoria, el hecho de que el producto de $r_1 \cdot r_2$ sea menor que la unidad, este caso corresponde a una tendencia progresiva hacia la alternancia, siendo mayor ésta cuanto menor sea el producto de sus relaciones de reactividad aproximándose a cero, lo cual nos indica que los radicales muestran distintas preferencias en su elección de monòmero.

A los polímeros obtenidos se les ha hallado su viscosidad intrínseca, realizandose las medidas viscosimétricas en benceno a 25°C. cuyos resultados se representan en la fig. 8 y reuniéndose los valores obtenidos en la Tabla XI para su mejor comparación frente al porcentaje molar de ester en el copolímero.

A la vista de los resultados obtenidos se deduce que a medida que aumenta el contenido de derivado ester de ácido itacónico disminuyen sensiblemente las viscosidades intrínsecas.

Esta disminución de viscosidad puede atribuirse como se expuso a lo largo de esta Memoria a una reacción de transferencia de cadena con el monómero ester del ácido itacónico, según el esquema que se representa en la pág. 122.

De los datos de la Tabla XI hemos representado las viscosidades intrínsecas de los copolímeros de MM - I. Etg. frente al % molar de éste presente en ellos. (Fig. 9).

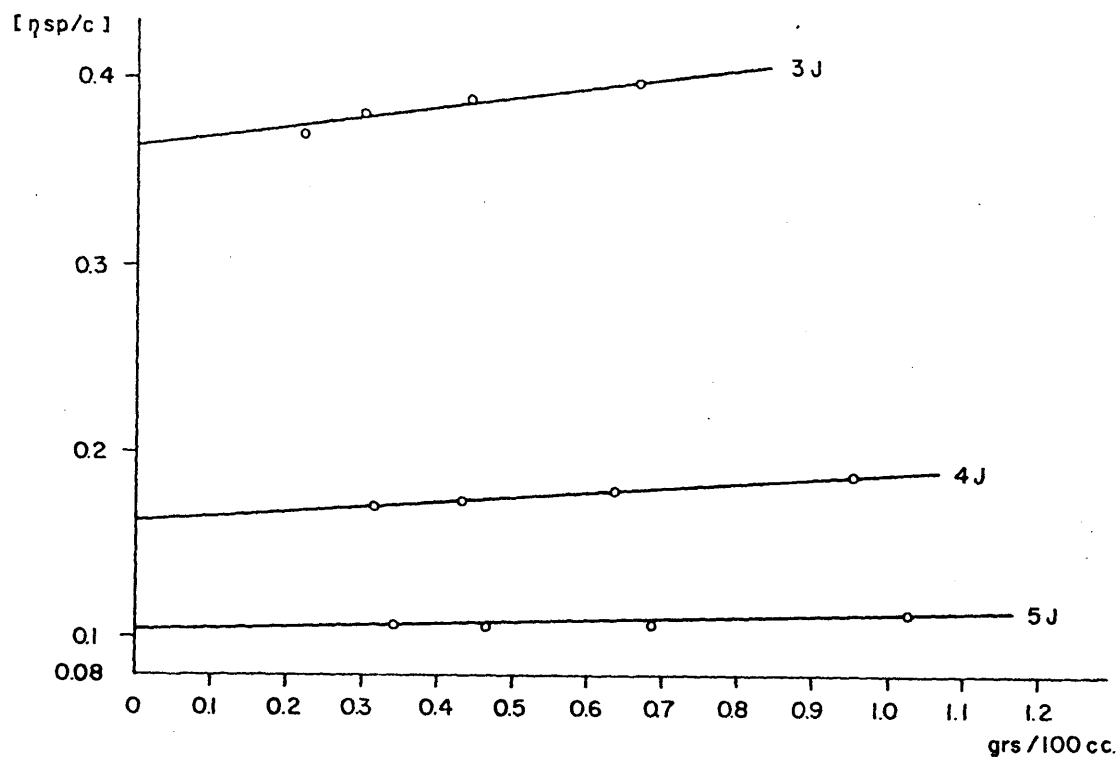


FIG. 8. MEDIDAS VISCOSIMETRICAS DE LOS COPOLIMEROS DE MM - I.Etg.

T A B L A X I

<u>Cop. MM - I.Etg.</u>	<u>%Mol. ester en copolím.</u>	<u>[η]</u>
3 J	17,4	0,363
4 J	31,8	0,163
5 J	51,0	0,103

Del estudio de las propiedades térmicas de los distintos copolímeros sintetizados en esta parte de la Memoria hemos obtenido los resultados que se reúnen en la Tabla XII. En esta Tabla podemos comparar las distintas temperaturas de transición

vítrea y las estabilidades térmicas correspondientes frente al porcentaje molar de ester de glicol presente en el copolímero.

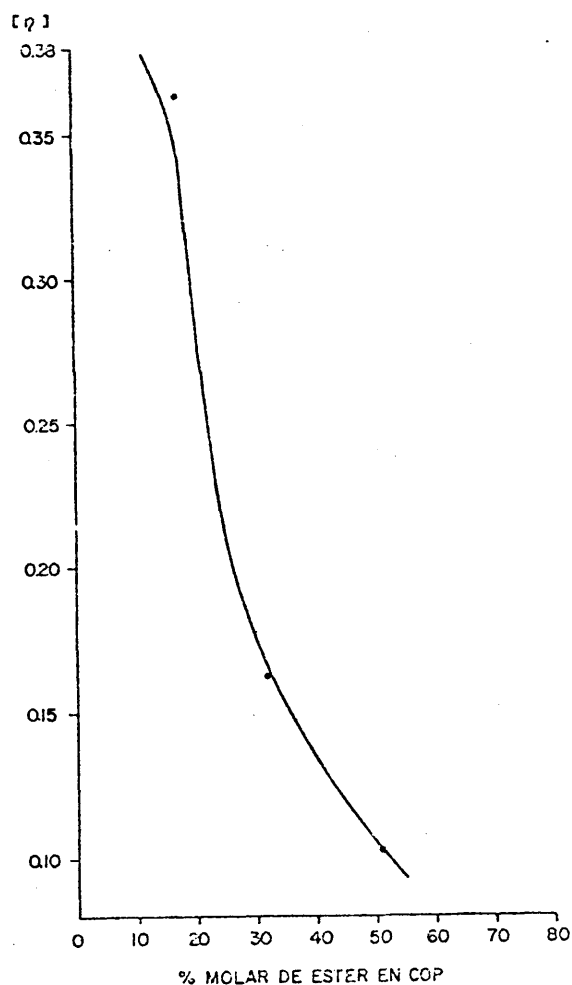


FIG. 9. Variación de la viscosidad intrínseca con el porcentaje molar de I. Etg. en el copolímero.

En la fig. 10, se representan las termogravimetrías correspondientes a cada uno de los tipos de copolímeros preparados, para lo cual se han elegido los que tienen un porcentaje de ester similar.

T A B L A X I I

Propiedades Térmicas

<u>Cop.</u>	<u>MM - F. Etg.</u>	<u>% Molar de -- ester en copolím.</u>	<u>Tg</u>	<u>T</u>
	2 I	1,80	34	294
	3 I	2,68	26	290
	4 I	4,30	14	290

Cop. MM - I. Etg.

	3 J	17,4	52	217
	4 J	31,8	49	267
	5 J	51,0	48	-
	6 J	78,0	45	258

En general, principalmente en los copolímeros de metacrilato de metilo-itaconato de etilenglicol, donde los porcentajes de este último en el polímero varían sensiblemente, se observa una disminución de la estabilidad térmica a medida que aumenta el porcentaje de itaconato presente.

Los termogramas de los distintos copolímeros de MM-F.Etg.

son muy similares por existir en todos ellos pequeñas diferen
cias de porcentaje de ester en su composición.

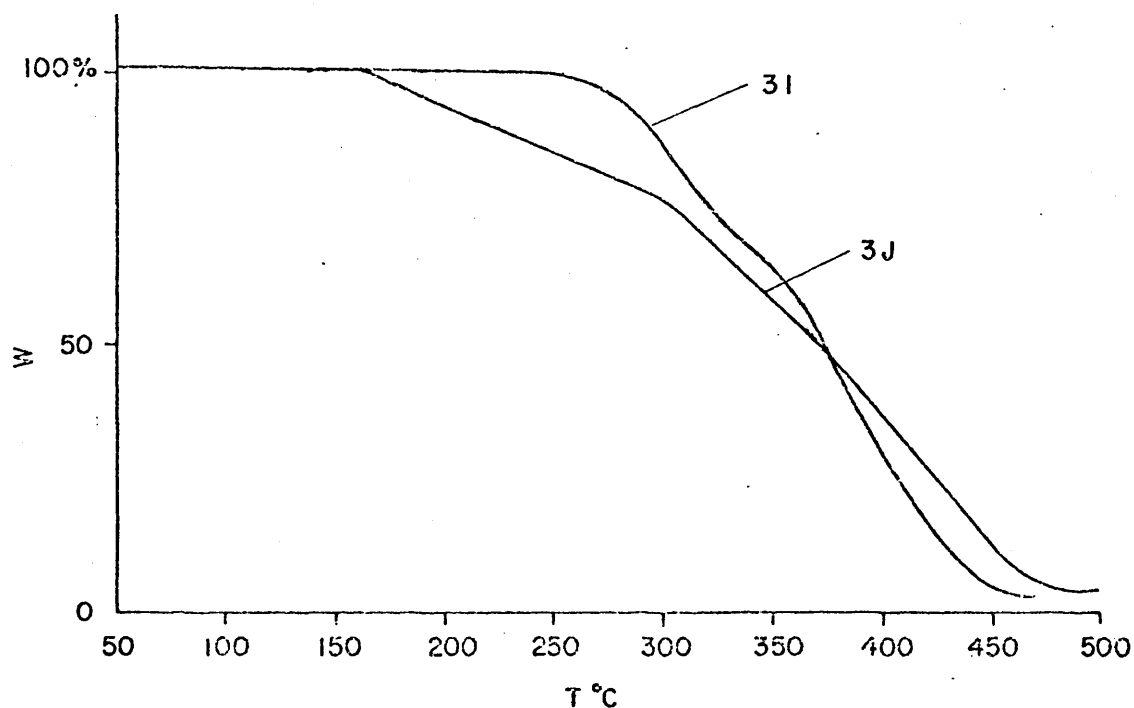


FIG. 10. Termogramas de los copolímeros de metacrilato de metilo con los esteres de glicol de los distintos ácidos.

3 I : MM - F.Etg.

3 J : MM - I. Etg.

Comparándo entre los distintos tipos de copolímeros se -
observa mayor estabilidad en los de fumarato siguiéndoles a -
continuación los de itaconato.

A la vista de los valores obtenidos de las temperaturas -
de transición vitrea frente al porcentaje molar de ester en el

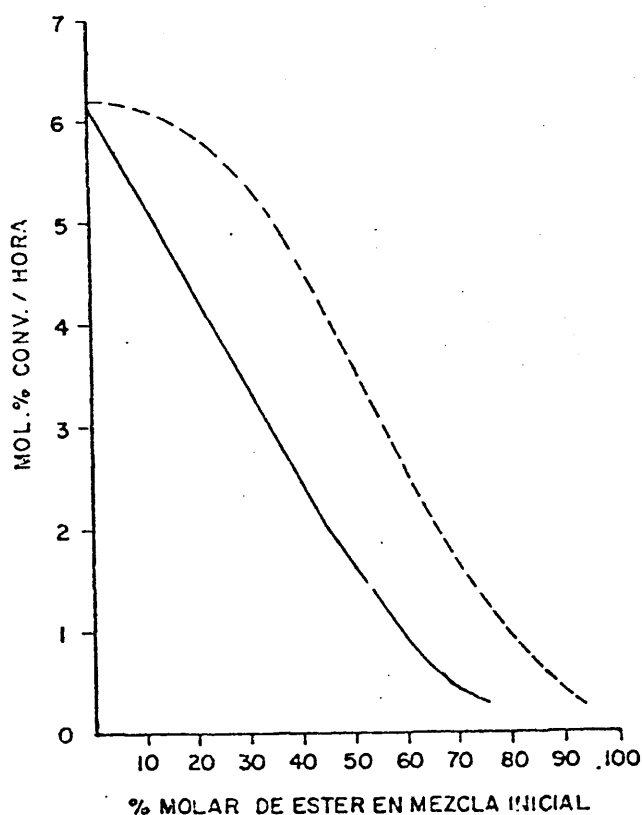
copolímero, se observa que dicha T_g disminuye al aumentar el % molar de ester presente, siendo a su vez más marcado este efecto en los copolímeros de MM - F.Etg.

Igualmente hemos estudiado la influencia que ejerce en la velocidad de conversión el porcentaje molar de ester de glicol presente en la mezcla inicial de comonómeros.

Para ello hemos representado en un sistema de coordenadas los moles % de conversión/hora frente al % molar de ester en la mezcla inicial de monómeros. (Fig. 11)

FIG. 11. Variación del % conversión/hora con el % molar de ester en la mezcla de comonómeros.

—— MM - F.Etg.
----- MM - I.Etg.



A la vista de la figura 11 se deduce la notable disminución de la velocidad de conversión a medida que aumenta el % molar de ester de fumárico en la mezcla de monómeros. Sin embargo, en el caso del itaconato de etilenglicol es menos acentuada siguiendo una curva de tipo similar a la de los derivados del mismo ácido preparados en el capítulo anterior.

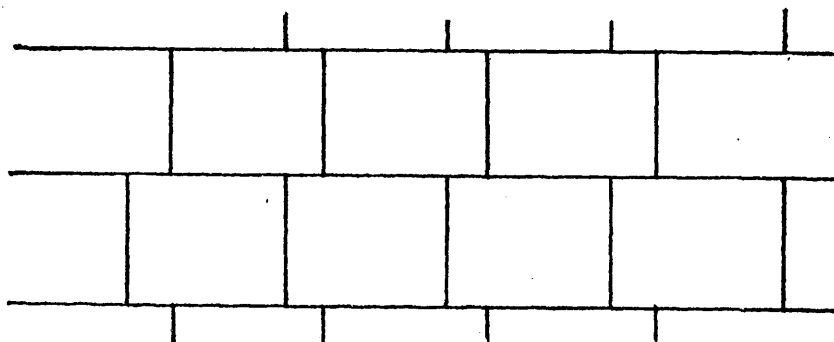
Por último, se han estudiado las solubilidades de estos - copolímeros en disolventes orgánicos, cuyos resultados se incluyen en la Tabla XIII.

T A B L A XIII

Solubilidades

<u>Polímero</u>	Acetona	Etanol	Benceno	Dioxano	Cresol	Cl ₂ CH ₂	Heptano	Piridina	Acetato de Etilo
Cop. MM-F.Etg.	++	+	++	++	++	++	-	++	++
Cop. MM-I.Etg.	++	+	-	+	++	++	-	++	++
++	Soluble en frio			+	Parcialmente soluble				
+	Soluble en caliente			-	Insoluble				

En el caso de los polímeros que estamos estudiando a lo largo de cuyas cadenas existen grupos hidroxilo libres como sustituyentes laterales por reacción con diisocianatos darán lugar a productos entrecruzados, según el esquema expuesto en la página anterior y el que a continuación representamos:



Para este estudio hemos elegido como agente entrecruzante el toluilendiisocianato (Desmodur T-65) y el difenilmetano 4,4' diisocianato (Desmodur T-44).

En primer lugar se prepararon cuatro tipos diferentes de copolímeros de metacrilato de metilo con itaconato de etilenglicol por ser el monómero que en mayor porcentaje entra en el copolímero.

En la Tabla XIV se reúnen las condiciones de reacción, porcentajes de monómeros y rendimientos obtenidos para estos copolímeros, utilizándose en todos los casos 0,1312 grs. de AIBN como catalizador, equivalentes a 0,5 moles % sobre

el total de monómeros, empleandose como disolvente Dioxano, siendo la concentración molar de monómeros 0,16 moles/200 c.c. de dioxano.

T A B L A XIV

	<u>%Molar</u>	<u>M.M. Moles</u>	<u>I.Etg. %Molar</u>	<u>Moles</u>	<u>T °C</u>	<u>t hrs.</u>	<u>% Conversión</u>
1 L	80	0,128	20	0,032	60	40	63
2 L	70	0,112	30	0,048	60	40	54
3 L	80	0,128	20	0,032	80	40	67
4 L	70	0,112	30	0,048	80	40	55

Los resultados del análisis de los copolímeros obtenidos mediante la espectroscopía de R.M.N. y el análisis de grupos finales en moles % se reúnen en la Tabla XV para su comparación.

Conocida la composición molar de estos copolímeros y siguiendo las técnicas expuestas en la parte experimental de este capítulo se han calculado las cantidades de toluilendiisocianato y fenil metano 4,4' diisocianato necesarias para conseguir un entrecruzamiento teórico completo.

T A B L A X V

Composición molar de los copolímeros

	R. M. N.		Ind. Hidroxi	
	<u>% I.Etg.</u>	<u>% M.M.</u>	<u>% I.Etg.</u>	<u>% M.M.</u>
1 L	11	89	10,1	89,9
2 L	21	79	20	80
3 L	17	83	16,2	83,8
4 L	20,5	79,5	21	79

Una vez realizados los cálculos necesarios se han preparado una serie de disoluciones de los polímeros al 25% - aproximadamente en cloruro de metileno y a continuación, - se le añadió la cantidad de diisocianato correspondiente y una gota de trietilamina como catalizador.

Las soluciones así preparadas se aplicaron sobre chapa de acero de 0,5 mm. de espesor y sobre probetas de madera de haya. Se secaron las primeras en estufa a 80°C durante 1 - 2 horas y las últimas a temperatura ambiente durante - 48 horas para conseguir una dureza adecuada.

Las probetas de acero dieron unos espesores de pelícu

la entre 80 y 100 micras.

Realizados los ensayos según se expuso en la parte experimental se obtuvieron los resultados siguientes: la adherencia, en todos los casos similar, fué superior al 70% y la flexibilidad sobrepasó los 8 milímetros en todos los casos.

La dureza oscila, en todas las probetas ensayadas, entre 5 y 6 H.

Los resultados obtenidos en los ensayos de estabilidad frente a disolventes y reactivos fué en todos los casos favorable.

Los ensayos de adhesividad realizados con el copolímero 4 L según norma UNE 53.038, dieron unos valores comprendidos entre 45-50 Kgf./cm², lo cual hace pensar en las posibilidades que como adhesivo puede presentar este tipo de copolímeros.

A la vista de estos resultados se demuestra la reactividad de los copolímeros obtenidos a partir de los derivados esteres de glicol de estos ácidos con metacrilato de metilo frente a diisocianatos lo que nos ha permitido obtener series de películas y recubrimientos con buenas propiedades mecánicas. Aunque el estudio realizado de estas propiedades desde el punto de vista tecnológico no ha sido muy am-

plio, si permiten de modo cualitativo afirmar que a partir de estos copolímeros es posible la obtención de productos de posibles aplicaciones en el campo de los recubrimientos. Con este estudio pretendemos aportar nuevas líneas de investigación y de abrir nuevas posibilidades en la ya amplia tecnología de los materiales poliméricos.

CONCLUSIONES

1. A partir de los ácidos fumárico, itacónico y maléico y de sus ésteres de metilo o etilo y por reacciones de esterificación y transesterificación se ha obtenido una serie de monómeros que se describen por primera vez y que han sido completamente caracterizados por su análisis elemental, constantes físicas (puntos de ebullición, índices de refracción ...), espectros de IR y R.M.N.

Estos monómeros son los siguientes:

Fumaratos de metoxiglicol, etoxiglicol y etilenglicol.

Itaconatos de metoxiglicol, etoxiglicol y etilenglicol.

Maleatos de Etoxiglicol, etoxidiglicol y etilenglicol.

2. Se ha estudiado la homopolimerización de estos productos en bloque y solución, vía radical a 60°C. Como era de esperar, los derivados de los ácidos fumárico y maléico no polimerizan fácilmente debido a sus características propias en cuanto a efectos estéricos, polares y de resonancia del doble enlace se refiere, mientras que los derivados del ácido itacónico han conducido a los homopolímeros respectivos obteniéndose así los poliitaconatos de metoxi y etoxiglicol, caracterizados por sus correspondientes espectros -

de I.R. y R.M.N., viscosidades intrínsecas, pesos moleculares y propiedades térmicas como la Tg y curvas termogravimétricas.

En la homopolimerización de los distintos itaconatos - se ha observado, a excepción del poliitaconato de metilo obtenido en bloque, que la velocidad y el grado de polimerización aumentan a medida que el tamaño del sustituyente alcohólico se hace mayor. Este hecho hace suponer que los efectos estéricos que dichos sustituyentes originan impiden o dificultan la posibilidad de transferencia de cadena al metileno del grupo alílico del derivado éster de itacónico, - aumentando por tanto aquéllas.

3. Se ha comprobado que los ésteres del ácido itacónico reaccionan más lentamente que el metacrilato de metilo, hecho que se atribuye a un efecto estérico del grupo carboalcoxi que se manifiesta durante la reacción de propagación como ha sido observado en los casos de los ésteres acrílicos α -alquil sustituidos. La viscosidad intrínseca de los polímeros de los ésteres de ácido itacónico son inferiores a la del polimetacrilato de metilo como consecuencia de esta dificultad de polimerización que da lugar a pesos moleculares más bajos.

4. Se han estudiado las propiedades térmicas de estos

polímeros observándose que a medida que crece el tamaño de las cadenas laterales disminuyen las temperaturas de transición vítrea. A partir de los termogramas de estos homopolímeros y según el método de Coats y Redfern se han obtenido las energías de activación correspondientes que resultan ser del orden de 9 Kcal/mol.

5. Se han establecido las condiciones de copolimerización de estos monómeros con metacrilato de metilo en solución y a 60°C., condiciones que se describen en esta Memoria. Los copolímeros así obtenidos de metacrilato de metilo con los fumaratos de metoxiglicol, etoxiglicol y etilenglicol, itaconatos de etoxiglicol, metoxiglicol y etilenglicol y los maleatos de etoxiglicol y etoxidiglicol, han sido caracterizados y valorados por R.M.N.

Se han calculado las constantes de reactividad para cada pareja de comonómeros y a partir de estos datos se hallaron los valores de Q y e correspondientes a cada monómero. De igual forma se han representado los distintos diagramas de copolimerización para cada sistema.

En el caso de los derivados de metoxiglicol y etoxiglicol del ácido itacónico, se ha observado la existencia de copolimerización azeotrópica, lo que nos indica que a grandes intervalos de composición de mezcla inicial de monómeros,

la composición del copolímero apenas varía. Este hecho concede gran importancia industrial a estos productos.

6. El estudio de las viscosidades intrínsecas de estos copolímeros, nos indica que, en cada sistema, a medida que aumenta el contenido de derivado ester de los ácidos fumárico, itaconico ó maléico, disminuyen notablemente aquellas.

En el caso de los ésteres del ácido itaconico, esta disminución de viscosidad se atribuye a una reacción de transferencia de cadena con el monómero ester de itacónico.

En el caso de los distintos esteres de los ácidos maleico y fumárico se atribuye a una baja reactividad de los radicales de estos derivados como consecuencia de la estabilización por resonancia de los mismos.

7. Se ha estudiado la influencia que los distintos porcentajes de los derivados esteres de los ácidos fumárico, maléico e itaconico presentes en la mezcla inicial de comonomeros, así como en los copolímeros, ejercen en la velocidad de copolimerización de estos monómeros con metacrilato de metilo, disminuyendo notablemente ésta con el aumento de ester presente, debido fundamentalmente a efectos de transferencia y efectos estéricos.

8. Así mismo del estudio de las propiedades térmicas de estas series de copolímeros se observa como a medida que au-

menta el porcentaje de derivado ester de estos ácidos en el copolímero, la temperatura de transición vítrea disminuye sensiblemente, siendo más acusada esta disminución cuanto mayor tamaño tiene el sustituyente alcoholico del ester.

9. En último lugar, se sintetizaron unas series de copolímeros de metacrilato de metilo con distintos porcentajes de itaconato de etilenglicol que una vez caracterizados se trataron con la cantidad teórica necesaria de toluilendiisocianato para conseguir entrecruzamiento completo a través de los distintos grupos reactivos. Estas mezclas así obtenidas y en disolución de una mezcla 50/50 de cloruro de metileno-tolueno y con un contenido en sólidos de un 25% se aplicaron en distintos soportes metálicos y de madera.

Una vez secas estas probetas se hicieron ensayos de adherencia, dureza, flexibilidad, y comportamiento frente a distintos disolventes y reactivos observándose buenas propiedades físicas y gran estabilidad frente a reactivos tales como ácido sulfúrico, hidróxido potásico a elevadas concentraciones y a disolventes orgánicos de tipo común.

Estos resultados permiten asegurar las grandes posibilidades de estos productos en el amplio campo de los recubrimientos. Así mismo, los ensayos de adhesividad realizados según norma UNE 53038 dieron unos valores comprendidos entre

45 - 50 Kgf./cm² lo cual posibilita igualmente a estos productos para su uso como adhesivos.

Igualmente las características propias de estos monómeros como son su baja tensión de vapor y propiedades químicas, les capacita para su posible aplicación como plastificantes, tanto externos como internos.

B I B L I O G R A F I A

1. L.B.Lockwood. Industrial Fermentations, Vol. I. Chemical Publishing Co., Inc., New York. 1954.
2. J.M. Weis and C.R. Downs. (To Barret Co.) U.S. Patent. 1.318, 633 (1919).
3. Marburg, Chemisches Institut. Berichte, 56, 729.
4. George L. Brownell, Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 1, 84 (1964).
5. P. Gordon and E. Harmon. Offic. Dig. Federation Paint Varnisch. Prod. Clubs. 28, 381-869 (1956).
6. Plastification and Plasticizer Processes. Advances in Chemistry Series, Vol. 48.
7. B.E. Tate. Vinyl and Diene Monomers. High Polymers. XXIV. 244-255 (1969).
8. W. Kern, R.C. Schulz and D. Braun. J. of Pol. Sci. 48, 91 - 100 (1960).
9. Pierre Grandon & Paul Pastour. Pintures et Varnis, 179 (1969).
10. E. H. Coulson and G.A.R. Kon, J. Chem. Soc. 2568 (1932)
11. B.R. Baker, R.E. Schaub and J. H. Williams. J. Org. Chem. 17, 116 (1952).
12. B.E. Tate. High Polymers XXIV, 210 (1970).
13. Chauvy & Curey (Société Anon. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain) Fr. 1, 118, 784. Jun. 11 (1956).
14. Nanu, I., Bacaloglu, R. & Pop, G. Rev. Roumaine Chim., 11, No. 8. 975-81 (1966).
15. Swarts, Jahresber, Fortschr. Chem. 579 (1873).
16. R.G. Fordyce and G.E. Ham. J. Am. Chem. Soc. 69, 695 (1947)

17. C.S. Marvel and T.H. Shepherd. J. Org. Che. 24, 599 (1959)
18. J. Fontán Yanes, Congres Europeen des Plastiques Renforcés. Paris Unesco, 18 - 19 Mai (1962).
19. D. Braum. Gummi Asbest. Kunststoffe, 16, 336 (1963)
20. C.J. Knuth, Encyclopedia of Chemical Technology, 12. 2nd. ed. Interscience. New-York, 83 (1967).
21. K. Yoshida, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 21, 542 (1963)
22. P. Wiseman, Paint Manuf. 32, 345 (1962)
23. I. Yoshida Kagaku. no. Ryoiki, 11, 151, (1957).
24. H. Beduneam. Rev. Prod. Chim. 58, 341 (1955).
25. S. Nagai and K. Yoshida. Kobunshi Kagaku. 17, 79 (1960).
26. Data Sheet. No. 501. Chas Pfizer & Co. Inc.
27. Véase cita 6.
28. H. B. Dykstra (To E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc.)
U.S. Patent 1.945.307 (1934).
29. H. Hoppf and C.W. Rautenstrauch (to I.G. Farben industrie A.G.) Ger. Pat. 699. 445 (1940).
30. Tongue, Harold. "Practical Mannual of Chemical Engineering"
P. 472. New York, D. Van Nostrand Co. (1939).
31. M. Schnetze, Angew. Chem. 70, 697 (1958).
32. D. Braum, H. Cherdron, W. Kern, "Prácticas de Química Macromolecular" pág. 40. Traducción española de la obra -
"Praktikum der Makromolekularen Organischen Chemie".
33. F.R. Mayo et al., J. Am. Che. Soc. 70, 1529 (1948).
34. T. Alfrey Jr. and L.J. Young.
High Polymers XVIII, 67-86 (1969).
35. C.J. Knuth and P.F. Bruins. Ind. Eng. Chem. 47, 1572 (1955)
36. J. Dazzi and J.E. Fields (To Monsanto Chemical Co.)
U.S. Patent 2.727.006 (1955).

37. Véase cita 35.
38. Shelepin, I.V., et al. *Plasticheskie Massy* (1963), (9), 50; *C.A.* 59, 15,176 (1963).
39. V. Satta, M.L. Fein and E.M. Filachione. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4101 (1953).
40. Henry Klostergaard. *J. Org. Chem.* 23, 108-10 (1958).
41. A.F. Nikolaev, K.A. Galutkina and S.V. Zilberman. *Khim. Prom.* 44 (2), 110-11 (1968).
42. Véase cita 33.
43. *Polymer Handbook*, J. Brandrup and E.H. Immergant, Editors. Interscience, New-York, 1966.
44. M.G. Baldwin and S.F. Reed. *J. Polymer Science. A - 1*, 1919 (1963).
45. S. Nagai and K Yoshida, *Chem. High Polymers (Tokio)*, 17, 79, (1960).
46. A.W. Coats and J.P. Redfern. *Nature* 201, 68 (1964).
47. Houben-Weyl. *Methodem der Organischen Chemie*, 14/1, (1961). 55.
48. G.M. Burnett and Col. *Journal of Pol. Sci. A-1*, Vol.4., 2024-5, (1966).
49. Chas Pfizer & Co. Inc., Unpublished results.
50. G.F. D'Alelio (To General Electric Co.) *U.S. Pats.* - 2,279,881 - 2,279,885 (1942).
51. L.K.J. Tong and W.O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1278 (1945), 71, 1925 (1949).
52. F.R. Mayo y F.M. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1594 (1944)
53. C.C. Price, D. H. Read, *J. Pol. Sci.* 1, 44 (1946).
54. S. Nagai and K. Yoshida. *Chemistry of High Polymers. Japan*, 17, 77 (1960).
55. George E. Ham. *Encyclopedia of Polymer Sciencie and Technology.* 4, 200 (1966).

56. F.A. Di Marzio y J.H. Gibbs; J. Pol. Sci. 40, 121 (1959).
57. Barton, J.M.; J. Pol. Sci. Part-C. 30, 573 (1970).
58. J.M. Cárcamo y F. Arranz. Revista de Plásticos Modernos nº 185, Nov. 1971.
59. Véase cita 45.
60. W.Lautenschlager and H. Willersin (BASF A.G.)
Ger. 1.183.243, Dec. 10, 1964.
61. Pfizer Chemicals. Product information sheet. nº 403, 405
y 406.
62. Beck, Koller & Co. Brit 1.060.711.
63. William N. Stoops and Charles E. Staff. U.S. Pat. 2.375.960
March, 1, 1944.
64. Riddick and Bunger. Organic Solvents, 3th. ed. Techniques
of Chemistry. Vol. 2. 707, (1970).
65. E. J. Gasson and col. Brit 800, 875 (1958).
66. Pág. 49. de nuestro trabajo.
67. Operating Instructions PT - CMI, 1968 (high Wycombe, Bucks,
Instron Ltd.)
68. Vacso Szuncsanyi, Maros-Greger, K. Makay Bödy. J.Pol.Sci.
53, nº 158, 241-8 (1961)

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUCCION	1
2. SINTESIS DE ESTERES ALQUIDICOS DE LOS ACIDOS FUMARICO, MALEICO E ITACÓNICO. SU HOMOPOLIMERIZACION.	8
2.1. PARTE TEORICA	9
2.2. PARTE EXPERIMENTAL	17
2.2.1. Materiales	17
2.2.2. Síntesis de Monómeros	18
2.2.3. Síntesis de Homopolímeros y caracterización	24
2.3. RESULTADOS Y DISCUSION	31
3. COPOLIMERIZACION DE LOS ESTERES DIALQUIDICOS DE LOS ACIDOS ITACÓNICO, MALEICO Y FUMARICO CON METACRILATO DE METILO	63
3.1. PARTE TEORICA	64
3.2. PARTE EXPERIMENTAL	69
3.2.1. Materiales	69
3.2.2. Obtención de los copolímeros	70
3.2.3. Determinación de los tiempos de copolimerización	72
3.2.4. Determinación gráfica de los tiempos de copolimerización	73
3.2.5. Determinación de la composición de los copolímeros por R.M.N.	74
3.2.6. Determinación de los parámetros de copolimerización.....	75

	<u>Pág.</u>
3.2.7. Diagramas de copolimerización	78
3.2.8. Cálculo de los valores de las constantes Q y e	78
3.2.9. Caracterización de los copolímeros - obtenidos	80
3.3. RESULTADOS Y DISCUSION	83
3.3.1. Síntesis de los copolímeros	83
3.3.2. Composición de los copolímeros	89
3.3.3. Cálculo de las constantes de reactividad	99
3.3.4. Valores de Q y e	113
3.3.5. Diagramas de copolimerización	116
3.3.6. Viscosidades de los copolímeros	120
3.3.7. Propiedades térmicas	132
3.3.8. Relación composición-velocidad de - copolimerización	138
3.3.9. Ensayos de solubilidad	142
4. SINTESIS, HOMO Y COPOLIMERIZACION DE LOS ESTERES DE GLICOL DE LOS ACIDOS FUMARICO, ITACONICO Y - MALEICO CON METACRILATO DE METILO	147
4.1. PARTE TEORICA	148
4.2. PARTE EXPERIMENTAL	152
4.2.1. Síntesis de monómeros	152
4.2.2. Síntesis de homopolímeros	155
4.2.3. Síntesis de copolímeros	157
4.2.4. Ensayos de entrecruzamiento	161

	<u>Pág.</u>
4.2.4.1. Cálculo de las proporcio <u>n</u> es de agente entrecruzan <u>te</u>	162
4.2.4.2. Sistema de aplicación ...	164
4.2.4.3. Ensayos físicos y quími <u>-</u> cos	165
4.3. RESULTADOS Y DISCUSION	169
4.3.1. Síntesis de monómeros y homopolí <u>m</u> erización	169
4.3.2. Síntesis de copolímeros, caracteri <u>z</u> ación y propiedades	179
4.3.3. Ensayos de entrecruzamiento y adhe <u>s</u> ividad	199
CONCLUSIONES	205
BIBLIOGRAFIA	211